

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА  
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
«ГРОДНЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

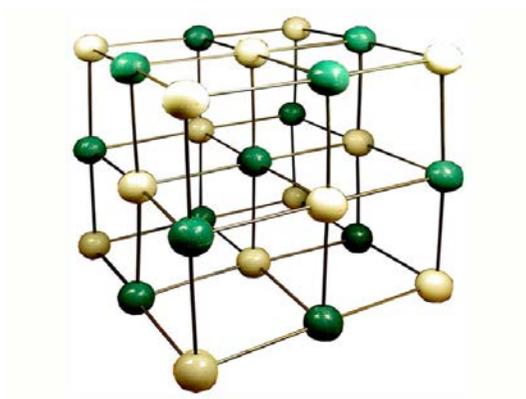
Кафедра химии

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
И ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ  
по дисциплине

**« ОБЩАЯ ХИМИЯ »**

для студентов

инженерно – технологического факультета



Гродно  
2015

УДК: 546 (076.5)

ББК 24.1 Я 73

Р 13

Авторы : З.В. Апанович, Ю.А.Лукашенко.

Рецензенты: доктор биологических наук, доцент кафедры химии А.Ф. Макарович, доцент кафедры общей химии БГТУ, кандидат химических наук Л.И. Хмылко

**Методические** указания и индивидуальные задания  
по дисциплине « Общая химия» : учебно -  
методическое пособие / З.В. Апанович,  
Ю.А.Лукашенко. - Гродно: ГГАУ, 2015 -  
143 с.

Учебно-методическое пособие предназначено для выполнения контролируемых самостоятельных работ для студентов инженерно – технологического факультета , а также может быть использовано студентами других факультетов.

**УДК: 546 (076.5)**

**ББК 24.1 Я 73**

Рекомендовано межфакультетской методической комиссией инженерно – технологического факультета от 10.11. 2015 г. (протокол №3 ).

© З.В. Апанович, Ю.А.Лукашенко, 2015

© УО «ГГАУ», 2015

<b>Тема №</b>	<b>СОДЕРЖАНИЕ</b>	<b>Стр.</b>
<b>1</b>	<b>Основные классы неорганических соединений.</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Равновесие в растворах электролитов.</b>	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>Определение молярной массы эквивалента. Закон эквивалентов.</b>	<b>16</b>
<b>4</b>	<b>Основные законы химии.</b>	<b>21</b>
<b>5</b>	<b>Строение атома. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева.</b>	<b>26 34</b>
<b>6</b>	<b>Типы химической связи. Строение молекул. Виды гибридизации.</b>	<b>40</b>
<b>7</b>	<b>Энергетика химических процессов. Термохимия. Определение тепловых эффектов.</b>	<b>46</b>
<b>8</b>	<b>Химическая кинетика. Химическое равновесие и способы его смещения.</b>	<b>56 62</b>
<b>9</b>	<b>Общие свойства растворов. Способы выражения концентрации растворов. Приготовление растворов заданной концентрации.</b>	<b>68</b>
<b>10</b>	<b>Коллигативные свойства растворов.</b>	<b>73</b>
<b>11</b>	<b>Растворы электролитов. Равновесие в растворах электролитов. Ионное произведение воды (рН). Произведение растворимости (ПР).</b>	<b>78</b>
<b>12</b>	<b>Гидролиз солей.</b>	<b>83</b>
<b>13</b>	<b>Окислительно-восстановительные реакции. Метод полуреакций. Направление протекания ОВР.</b>	<b>92</b>
<b>14</b>	<b>Электрохимические свойства металлов. Электролиз. Гальванические элементы. ЭДС гальванического элемента.</b>	<b>104</b>
<b>15</b>	<b>Комплексные соединения. Изомерия комплексных соединений. Константа нестойкости и константа устойчивости комплексных ионов.</b>	<b>113</b>
<b>16</b>	<b>Истоки химических знаний.</b>	<b>120</b>

## Тема №1.

### Основные классы неорганических соединений.

#### Основные понятия и определения.

<b>Сильные кислоты</b>	<b>HClO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> HClO<sub>3</sub> HBr HCl HI HNO<sub>3</sub> H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, HMnO<sub>4</sub></b>
<b>Сильные основания (щелочи) элементов 1,2 гр. ПС, кроме Be. Mg</b>	<b>LiOH NaOH KOH RbOH CsOH FrOH Ba(OH)<sub>2</sub> Ra(OH)<sub>2</sub> Sr(OH)<sub>2</sub> Ca(OH)<sub>2</sub></b>
<b>Амфотерные Оксиды и гидроксиды</b>	<b>MnO<sub>2</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> BeO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ZnO SnO<sub>2</sub> PbO<sub>2</sub> Be(OH)<sub>2</sub> Al(OH)<sub>3</sub> Cr(OH)<sub>3</sub> Zn(OH)<sub>2</sub> Sn(OH)<sub>4</sub> Pb(OH)<sub>4</sub> MnO(OH)<sub>2</sub> Fe(OH)<sub>3</sub> и др.</b>
<i>Простые вещества</i>	Простые вещества состоят из атомов одного химического элемента. Например, кислород, водород, фтор, медь, сера, алмаз, графит и др.
<i>Сложные вещества</i>	Сложные вещества, или химические соединения, состоят из атомов различных химических элементов, связанных друг с другом химической связью. Например, оксид кальция, хлорид натрия, гидроксид натрия, серная кислота.
<i>металлы</i>	Металлы – это твердые при комнатной температуре вещества (за исключением ртути), с металлическим блеском, высокой тепло- и электропроводностью. Например, железо, цинк, хром, марганец, кальций, натрий и др. Металлы – простые вещества, в которых атомы связаны между собой металлической связью.
<i>Неметаллы</i>	Неметаллы – полная противоположность металлам, вещества, состоящие из молекул: газы, жидкости, летучие твер-

	<p>дые вещества, не обладают металлическим блеском, имеют низкую тепло- и электропроводность. Например, кислород, азот, бром, фосфор, сера и др. Неметаллы – простые вещества, в которых атомы связаны между собой ковалентными (или межмолекулярными) связями.</p>
<i>Металлоиды</i>	<p>Металлоиды – это сложные вещества, обладающие промежуточными свойствами. Например, мышьяк, сурьма, висмут, селен и др.</p>
<i>Оксиды</i>	<p>Оксидами (в русской химической традиции окислы) называются сложные соединения элемента с кислородом, в которых кислород имеет степень окисления -2.</p>
<i>Основания</i>	<p>Основаниями, или гидроксидами (старые русские названия гидроокиси, гидраты окислов), называются сложные вещества, содержащие атом металла и одну или несколько гидроксильных групп –ОН. Основания – сложные вещества, образующие при диссоциации в качестве анионов только гидроксид-ионы.</p>
<i>Кислоты</i>	<p>Кислотами называются сложные вещества, состоящие из атомов водорода, способных замещаться на металл, и кислотного остатка. Кислоты – сложные вещества, образующие при диссоциации в качестве катионов только ионы водорода.</p>
<i>Соли</i>	<p>Солями называются сложные вещества, представляющие собой продукты полного или частичного замещения водорода в кислоте на металл или</p>

	гидроксильной группы в основании на кислотный остаток.
амфотерные металлы.	это металлы, способные реагировать как с кислотами, так и со щелочами (как амфотерные оксиды или гидроксиды)
Амфотерные оксиды	– оксиды, способные реагировать и с кислотами, и со щелочами.
Амфотерные гидроксиды	- гидроксиды, способные реагировать и с кислотами, и со щелочами.
Основные оксиды	– оксиды, способные реагировать с кислотами и не способные реагировать со щелочами.
Кислотные оксиды	– оксиды, способные реагировать со щелочами и не способные реагировать с кислотами.
благородные металлы Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt. (Ag)	К ним из – за химической инертности относят золото, рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платину. По традиции к благородным металлам относят и несколько более реакционно-способное серебро, но не относят такие инертные металлы, как тантал, ниобий и некоторые другие.
Кислородсодержащие кислоты	(оксокислоты) – кислоты, в состав которых входят атомы кислорода.
Бескислородные кислоты	– кислоты, молекулы которых не содержат кислорода.
Безразличные оксиды	CO SiO NO N <sub>2</sub> O и др. (не солеобразующие)

### Названия важнейших кислот и их солей

Кислота		Ст. ок-я элемента	Валентн элемент	Соли	
Мол. формула кислоты и ангидр-	название			формула	Название калий-

рида			та		
$\text{HClO}_4$	Хлорная	+7	<b>VII</b>	$\text{KClO}_4$	Перхлорат
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Серная	+6	<b>VI</b>	$\text{K}_2\text{SO}_4$	Сульфат
$\text{HClO}_3$	Хлорноватая	+5	<b>V</b>	$\text{KClO}_3$	Хлорат
$\text{HBr}$	Бромоводородная	-1	<b>I</b>	$\text{KBr}$	Бромид
$\text{HCl}$	Соляная	-1	<b>I</b>	$\text{KCl}$	Хлорид
$\text{HI}$	Йодоводородная	-1	<b>I</b>	$\text{KI}$	Иодид
$\text{HNO}_3$	Азотная	+5	<b>IV</b>	$\text{KNO}_3$	Нитрат
$\text{HMnO}_4$	Марганцовая	+7	<b>VII</b>	$\text{KMnO}_4$	Перманганат
$\text{H}_3\text{PO}_4$	Ортофосфорная	+5	<b>V</b>	$\text{K}_3\text{PO}_4$	Ортофосфат
$\text{HPO}_3$	Метафосфорная	+5	<b>V</b>	$\text{KPO}_3$	Метафосфат
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Пирофосфорная	+5	<b>V</b>	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Пирофосфат
$\text{H}_3\text{PO}_3$	Фосфористая	+3	<b>V</b>	$\text{K}_2\text{HPO}_3$	ортофосфит
$\text{H}_3\text{PO}_2$	Фосфорноватистая	+1	<b>V</b>	$\text{KH}_2\text{PO}_2$	Гипофосфит
$\text{HNO}_2$	Азотистая	+3		$\text{KNO}_2$	Нитрит
$\text{H}_2\text{S}$	Сероводородная	-2	<b>II</b>	$\text{K}_2\text{S}$	Сульфид
$\text{HF}$	Плавиковая	-1	<b>I</b>	$\text{KF}$	Фторид
$\text{H}_{2n}(\text{SiO}_3)_n$	Полиметакремневая	+4	<b>IV</b>		
$\text{H}_4\text{SiO}_4$	Ортокремневая	+4	<b>IV</b>	$\text{K}_4\text{SiO}_4$	ортосиликат
$\text{H}_2\text{SiO}_3$	Кремневая	+4	<b>IV</b>	$\text{K}_2\text{SiO}_3$	метасиликат
$\text{H}_3\text{BO}_3$ $\text{H}[\text{B}(\text{OH})_4]$	Ортоборная $\text{H}[\text{B}(\text{OH})_4]$	+3	<b>IV</b>	$\text{K}[\text{B}(\text{OH})_4]$	Тетрагидроксиборат
$\text{HBO}_2$	метаборная	+3	<b>III</b>	$\text{KBO}_2$	Метаборат
$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	тетраборная	+3	<b>III</b>	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Тетраборат
$\text{H}_2\text{SO}_3$	Сернистая	+4	<b>IV</b>	$\text{K}_2\text{SO}_3$	Сульфит
$\text{HAsO}_3$	метамышьяковая	+5	<b>V</b>	$\text{KAsO}_3$	Метаарсенат
$\text{H}_3\text{AsO}_4$	Ортомышьяковая	+5	<b>V</b>	$\text{K}_3\text{AsO}_4$	Ортоарсенат
$\text{HAsO}_2$	метамышьяковистая	+3	<b>III</b>	$\text{KAsO}_2$	Метаарсенит

$H_3AsO_3$	ортомьшьяковистая	+3	III	$K_3AsO_3$	Ортоарсенит
$HAIO_2$	Метаалюминевая	+3	III	$KAlO_2$	Метаалюминат
$HBrO$	Бромноватистая	+1	I	$KBrO$	Гипобромит
$HBrO_3$	бромноватая	+5	V	$KBrO_3$	Бромат
$HCOOH$	Муравьиная	+2	IV	$HCOOK$	Формиат
$CH_3COOH$	Уксусная	-3,+3	IV	$CH_3COOK$	Ацетат
$HOOC-COOH$	Щавелевая $H_2C_2O_4$	+3	IV	$HOOC-COOK$	Оксалат
$HCN$	Циановодородная	C+2 N-3	IV III	$KCN$	Цианид
$H_2CO_3$	Угльная	+4	IV	$K_2CO_3$	Карбонат
$HClO$	Хлорноватистая	+1	I	$KClO$	Гипохлорит
$HClO_2$	Хлористая	+3	III	$KClO_2$	Хлорит
$HCrO_2$	Метакромистая	+3	III	$KCrO_2$	Метакромит
$H_2CrO_4$	Хромовая	+6	VI	$K_2CrO_4$	Хромат
$H_2Cr_2O_7$	Дихромовая	+6	VI	$K_2Cr_2O_7$	Дихромат
$H_5IO_6$	Йодная	+7	VII	$K_5IO_6$	Периодат
$H_2MnO_4$	Марганцовистая	+6	VI	$K_2MnO_4$	Манганат
$H_2MoO_4$	Молибденовая	+6	VI	$K_2MoO_4$	Молибдат
$HN_3$	Азидоводород	- 3,+5, -3	III	$KN_3$	азид
$HSCN$	Родановодородная	S(-2) C(+4) N(-3)	II IV III	$KSCN$	Роданид
$H_2S_2O_3$	Тиосерная	-2,+6	2,6	$K_2S_2O_3$	Тиосульфат
$H_2S_2O_7$	Пиросерная	+6	6	$K_2S_2O_7$	пиросульфат
$H_2S_2O_8$	надсерная	+6	6	$K_2S_2O_8$	Персульфат
$H_2Se$	Селеноводородная	-2	II	$K_2Se$	Селенид
$H_2SeO_3$	Селенистая	+4	IV	$K_2SeO_3$	Селенит
$H_2SeO_4$	Селеновая	+6	VI	$K_2SeO_4$	Селенат
$HVO_3$	Ванадиевая	+5	V	$KVO_3$	Ванадат

$H_2WO_4$	Вольфрамовая	+6	V1	$K_2WO_4$	вольфрамат
-----------	--------------	----	----	-----------	------------

## Тема 2

### РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

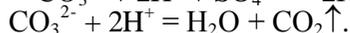
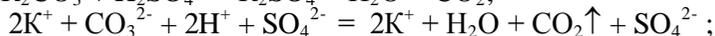
Реакции в растворах электролитов протекают при взаимодействии между ионами растворенных веществ. Реакции между ионами называются ионными реакциями, а уравнения таких реакций – ионными уравнениями. Реакции с участием электролитов записываются в виде двух уравнений (молекулярного и ионно-молекулярного) по следующему правилу:

**формулы сильных электролитов пишут в виде ионов. К сильным электролитам принадлежат почти все растворы солей (кроме  $CdCl_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $Fe(CNS)_3$ ,  $Pb(CH_3COO)_2$ ), а также растворы следующих наиболее часто встречающихся кислот и оснований:  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$ ,  $HMnO_4$ ,  $LiOH$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $RbOH$ ,  $CsOH$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Ba(OH)_2$ ,  $Sr(OH)_2$ ;**

**формулы слабых электролитов, газов и малодиссоциирующих веществ. следует писать в виде молекул.**

Знак ↓, стоящий при формуле вещества, обозначает, что это вещество уходит из сферы реакции в виде осадка, знак ↑ обозначает, что вещество удаляется в виде газа. Обменные реакции протекают практически до конца, если продуктами реакции являются газы, осадки или слабые электролиты ( $H_2O$ ).

**Пример 1. Реакции с образованием газообразных веществ и слабых электролитов:**

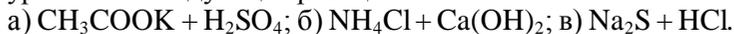


Одному ионно-молекулярному уравнению может соответствовать несколько молекулярных уравнений.

### *Контрольные задания.*

#### **Ионно-молекулярные уравнения реакций**

1. Написать в молекулярной и молекулярно-ионной форме уравнения следующих реакций:



2. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения следующих реакций:  
а)  $\text{CaCO}_3 + \text{HCl}$ ; б)  $\text{KCN} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; в)  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
3. Написать в молекулярной и молекулярно-ионной форме уравнения следующих реакций:  
а)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI}$ ; б)  $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ; в)  $\text{CuSO}_4 + \text{NaOH}$ .
4. Написать в молекулярной и молекулярно-ионной форме уравнения следующих реакций:  
а)  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; б)  $\text{AlBr}_3 + \text{AgNO}_3$ ; в)  $\text{FeS} + \text{HCl}$ .
5. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения следующих реакций:  
а)  $\text{HCl} + \text{Ba}(\text{OH})_2$ ; б)  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HNO}_3$ ; в)  $\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_4\text{OH}$ .
6. Написать в ионно-молекулярной форме уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ: а)  $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl}$ ; б)  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Na}_2\text{S}$ ; в)  $\text{KHS} + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
7. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями: а)  $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$ ; б)  $2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ ; в)  $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$ .
8. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между:  
а)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ; б)  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; в)  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и  $\text{HCl}$ .
9. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями:  
а)  $\text{Zn}^{+2} + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS}\downarrow + 2\text{H}^+$ ; б)  $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ ;  
в)  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow$ .
10. Какие из веществ:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$  – взаимодействуют с раствором гидроксида натрия? Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.
11. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $\text{CaCl}_2$ ; б)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{BaCl}_2$ ; в)  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{KOH}$ .
12. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями:

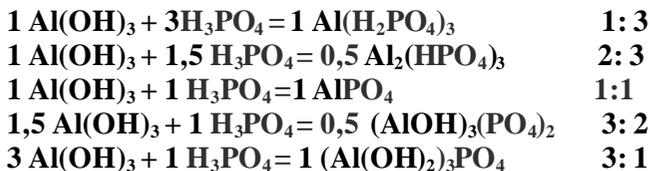
- а)  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$ ; б)  $\text{Cd}^{+2} + 2\text{OH}^- = \text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow$ ;  
 в)  $\text{H}^+ + \text{NO}_2^- = \text{HNO}_2$ .
13. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а)  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{KOH}$ ;  
 б)  $\text{NiSO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; в)  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{HNO}_3$ .
14. Укажите, в каких из приведенных случаев взаимодействие произойдет:  
 а)  $\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \rightarrow$  б)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} \rightarrow$  в)  $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  г)  $\text{Na}_2\text{S} + \text{HCl} \rightarrow$ . Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, которые произойдут.
15. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями:  
 а)  $\text{Mg}^{+2} + \text{CO}_3^{-2} = \text{MgCO}_3 \downarrow$ ; б)  $2\text{H}^+ + \text{SiO}_3^{-2} = \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$ ; в)  $\text{Pb}^{+2} + 2\text{I}^- = \text{PbI}_2 \downarrow$ .
16. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а)  $\text{CdS}$  (желтый осадок) и  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и  $\text{NaOH}$ ;  
 в)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и  $\text{CoCl}_2$ .
17. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионными уравнениями: а)  $\text{Cu}^{+2} + 2\text{OH}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ ; б)  $\text{Zn}^{+2} + \text{S}^{-2} = \text{ZnS} \downarrow$ ; в)  $\text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{-2} = \text{CaCO}_3 \downarrow$ .
18. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а)  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaOH}$ ; б)  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{HCl}$ ; в)  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
19. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а)  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  и  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{BeSO}_4$  и  $\text{KOH}$ ; в)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$
20. Составить ионные уравнения реакций взаимодействия: цианистой кислоты и гидроксидом калия; сульфида аммония с соляной кислотой.

### Соли.

**Все типы солей образующиеся в зависимости от избытка или недостатка одного из исходных веществ:  $\text{Al}(\text{OH})_3$  :  $\text{H}_3\text{PO}_4$**

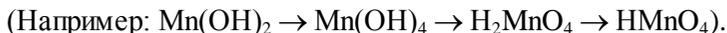
ИОНЫ	$\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$	$\text{HPO}_4^{-2}$	$\text{PO}_4^{-3}$
$\text{Al}(\text{OH})_2^{+1}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Al}(\text{OH})_2)_3\text{PO}_4$ дигидроксиорто- фосфат алюминия
$\text{AlOH}^{+2}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{AlOH})_3(\text{PO}_4)_2$ гидроксиорто- фосфат алюминия
$\text{Al}^{+3}$	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ дигидро- фосфат алюминия	$\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ Гидрофос- фат алюминия	$\text{AlPO}_4$ ортофосфат алюминия

**Соотношение атомов в формуле соли**     **Al : P**



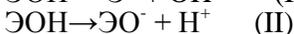
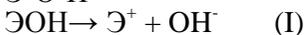
**Пример 1.** Как зависят кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов от степени окисления атомов элементов, их образующих? Какие гидроксиды называются амфотерными?

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



Это объясняется характером электролитической диссоциации (ионизации) гидроксидов ЭОН, которая в зависимости от сравнительной прочности и полярности связей Э-ОН и О-Н может протекать по двум типам:

Э-О-Н



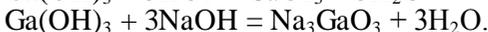
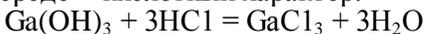
Полярность связей, в свою очередь, определяется разностью электроотрицательностей элементов, размерами и эффективными зарядами атомов. Диссоциация по кислотному типу (II) протекает, если  $E_{\text{O-H}} \ll E_{\text{Э-O}}$  (высокая степень окисления), а по основному типу – если  $E_{\text{O-H}} \gg E_{\text{Э-O}}$  (низкая степень окисления). Если прочности связей О-Н и Э-О близки или равны, диссоциация гидроксида может одновременно протекать и по (I), и по (II) типам. В этом случае речь идет об амфотерных электролитах (амфолитах):



как основание

как кислота

Э – элемент, n – его положительная степень окисления. В кислой среде амфолит проявляет основной характер, а в щелочной среде – кислотный характер:



**Пример 1.** Составьте формулу нормальной (средней) соли кальция и ортофосфорной кислоты.

**Решение.** Формула ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Катион кальция –  $\text{Ca}^{2+}$ .

Нормальная средняя соль образована катионом металла и анионом кислотного остатка. Молекула соли, образованная ионами  $\text{PO}_4^{3-}$  и катионом кальция –  $\text{Ca}^{2+}$ , должна быть электронейтральна. Наименьшее общее кратное чисел 2 и 3 (заряды ионов) равно 6. Поэтому молекула соли должна содержать 6 : 2 = 3 иона кальция и 6 : 3 = 2 кислотных остатка  $\text{PO}_4^{3-}$ . Формула соли  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

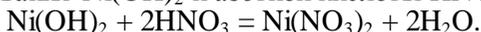
**Пример 2.** Составьте формулу основной соли железа (III) и соляной кислоты.

**Решение.** Формула основной соли должна содержать кислотные остатки иона  $\text{Cl}^-$ , катиона  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{ОН}^-$  группы. Так как в молекуле гидроксида железа (III) всего 3  $\text{ОН}^-$  группы, а остатка с  $\text{ОН}^-$  - группами возможно 2 ( $\text{Fe(ОН)}_2^{+1}$  и  $\text{Fe(ОН)}^{+2}$ ), то и основных солей Fe(III) может быть две:  $\text{Fe(ОН)}_2\text{Cl}$  и  $\text{Fe(ОН)Cl}_2$ .

**Пример 3.** Составьте уравнения реакций между соответствующими кислотами и основаниями, приводящими к об-

**разованию солей: нитрата никеля, гидрокарбоната натрия, сульфата железа.**

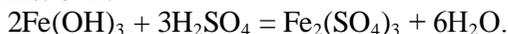
**Решение.** Соль  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  можно получить при взаимодействии основания  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ :



Кислую соль – гидрокарбонат натрия получают при взаимодействии основания  $\text{NaOH}$  и слабой неустойчивой кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , вместо нее следует в раствор  $\text{NaOH}$  пропускать  $\text{CO}_2$  - углекислый газ:



Сульфат железа получают взаимодействием  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и серной кислоты:



### *Контрольные задания.*

#### **Тема 1. Основные классы неорганических соединений**

1. В каких случаях два оксида могут взаимодействовать между собой? Какие соединения при этом образуются? Приведите примеры реакций.
2. Какие из перечисленных веществ:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$  могут прореагировать с гидроксидом кальция? Напишите соответствующие уравнения реакций.
3. Запишите формулы солей по их названиям: ортофосфат кальция, гидрокарбонат меди(II), гидросульфит бария, гидросульфат хрома (III), перманганат калия, хлорат бария, гидросульфид натрия.
4. Какая соль образуется при взаимодействии 1 моля гидроксида цинка с 2 молями ортофосфорной кислоты, если вещества прореагируют без остатка? Напишите соответствующее уравнение реакции.
5. У какого из перечисленных оксидов кислотные свойства выражены в большей степени:  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ? Запишите реакции, характерные для этого оксида.
6. Указать названия и формулы аммонийных солей ортофосфорной кислоты.
7. Какие кислоты могут быть получены непосредственным взаимодействием с водой оксидов:  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\text{CO}_2$ ;  $\text{N}_2\text{O}_5$ ;  $\text{NO}_2$ ;  $\text{SO}_2$ ? Напишите соответствующие уравнения реакций.

8. С какими из перечисленных ниже веществ будет реагировать соляная кислота:  $N_2O_5$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $CaO$ ,  $AgNO_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ? Составить уравнения реакций.
9. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно превратить кислые соли  $NaHCO_3$ ,  $Ba(H_2PO_4)_2$ ,  $NaHS$  в нормальные (средние).
10. Запишите уравнения реакций превращения средних солей  $CuSO_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $Zn(NO_3)_2$  в основные.
11. С какими из перечисленных ниже веществ прореагирует азотная кислота:  $N_2O_5$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $CaO$ ,  $HCl$ ,  $K_2S$ ? Напишите уравнения соответствующих реакций.
12. Составьте уравнения реакций взаимодействия следующих соединений:
  - а) серебра нитрата и калия иодида;
  - б) цинка оксида и натрия гидроксида.
13. Составьте формулы нормальных и кислых солей мышьяковистой и серной кислот и металлов магния и натрия.
14. Можно ли получить раствор, содержащий одновременно  $Ba(OH)_2$  и  $HCl$ ;  $CaCl_2$  и  $Na_2CO_3$ ;  $NaCl$  и  $AgNO_3$ ;  $KCl$  и  $NaNO_3$ ? Укажите, какие комбинации невозможны и почему.
15. Напишите уравнения реакций образования  $Mg_2P_2O_7$  в результате взаимодействия основного и кислотного оксидов,  $Ca_3(PO_4)_2$  – основания и кислотного оксида,  $Ba(NO_3)_2$  – основания и кислоты.
16. Составьте формулы основных солей железа и соляной кислоты, алюминия и серной кислоты.
17. Напишите уравнения реакций образования  $BaSO_4$  в результате взаимодействия основания и кислоты,  $K_3[Cr(OH)_6]$  – амфотерного оксида и основания;  $Na_2SO_3$  – кислотного оксида и основания.
18. Докажите уравнениями реакций амфотерный характер следующих соединений:  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Sn(OH)_2$ ,  $Cr(OH)_3$ .
19. Напишите химические формулы следующих солей: меди (II) сульфат, натрия гидросиликат, калия ацетат, дигидроксожелеза (III) хлорид, аммония карбонат, лития дигидрофосфат, калия тетрагидроксиалюминат. Укажите типы приведенных солей.

20. Составьте формулы кислых калиевых солей ортофосфорной кислоты  $H_3PO_4$ , основной цинковой соли угольной кислоты, основных алюминиевых солей соляной кислоты.

### Тема № 3.

#### Определение молярной массы эквивалента.

##### Закон эквивалентов.

Закон эквивалентов относится к Важнейшим законам, образующим основу химии как фундаментальной науки. Без его усвоения невозможны количественные химические расчеты.

##### Основные понятия и определения.

<b>Эквивалент элемента ( вещества)</b>	- количества элемента (вещества), присоединяющее или замещающее в химических реакциях один моль атомов водорода [моль].
<b>Эквивалентная масса</b>	- масса одного эквивалента [г/моль].
<b>Эквивалентный объем</b>	- одного эквивалента [л/моль].
<b>Закон эквивалентов</b>	- массы реагирующих веществ относятся между собой как молярные массы их эквивалентов $\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_{m1}}{\mathcal{E}_{m2}}$

**Пример 1.** Определите эквивалент и эквивалентные массы элементов в соединениях  $HBr$ ,  $H_2O$  и  $NH_3$ .

*Решение.* В указанных соединениях с 1 молею атомов водорода соединяется 1 моль атомов брома, 1/2 моля атомов кислорода и 1/3 моля атомов азота. Следовательно, согласно определению, эквиваленты брома, кислорода и азота равны соответственно 1 молю, 1/2 и 1/3 моля. Исходя из молярных масс атомов этих элементов, находим, что эквивалентная масса брома равна 79,9 г/моль, кислорода –  $16 \times 1/2 = 8$  г/моль, азота –  $14 \times 1/3 = 4,67$  г/моль.

Для определения эквивалента (эквивалентной массы) элемента необязательно исходить из его соединения с водородом. Эквивалент (эквивалентную массу) можно вычислить по составу соединения данного элемента с любым другим, эквивалент которого известен.

**Пример 2.** При соединении 5,6 г железа с серой образовалось 8,8 г сульфида железа. Найдите эквивалентную массу железа  $\mathcal{E}_{\text{Fe}}$  и его эквивалент, если известно, что эквивалентная масса серы равна 16 г/моль.

*Решение.* Из условия задачи следует, что в сульфиде железа на 5,6 г железа приходится:

$$8,8 - 5,6 = 3,2 \text{ г серы.}$$

Согласно закону эквивалентов, массы взаимодействующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам. Следовательно:

$$\begin{array}{ll} 5,6 \text{ г железа эквивалентны} & 3,2 \text{ г серы} \\ \mathcal{E}_{\text{Fe}} \text{ г/моль железа эквивалентны} & 16 \text{ г/моль серы.} \end{array}$$

Откуда  $\mathcal{E}_{\text{Fe}} = 5,6 \times 16 / 3,2 = 28 \text{ г/моль.}$

Мольная масса атомов железа, численно совпадающая с его относительной молекулярной массой, равна 56 г/моль. Поскольку эквивалентная масса железа (28 г/моль) в два раза меньше мольной массы его атомов, то в 1 моле железа содержится 2 эквивалента. Следовательно, эквивалент железа равен 1/2 моля.

На основе закона эквивалентов можно вывести следующие формулы для вычисления эквивалентных масс сложных веществ:

$$\begin{array}{l} \mathcal{E}_{\text{оксида}} = M_{\text{оксида}} / \text{Число атомов элемента} \times \text{валентность элемента} \\ \mathcal{E}_{\text{кислоты}} = M_{\text{кислоты}} / \text{Основность кислоты} \\ \mathcal{E}_{\text{основания}} = M_{\text{основания}} / \text{Кислотность основания} \\ \mathcal{E}_{\text{соли}} = M_{\text{соли}} / \text{Число атомов металла} \times \text{валентность металла,} \end{array}$$

здесь  $M$  – мольная масса соединений.

**Пример 3.** Определите массу гидросульфата натрия, образующегося при нейтрализации серной кислотой раствора, содержащего 8 г NaOH.

*Решение.* Находим эквивалентную массу гидроксида натрия:

$\mathcal{E}_{(\text{NaOH})} = M_{(\text{NaOH})} / 1 = 40 \text{ г/моль.}$  Следовательно, 8 г NaOH составляют  $8 / 40 = 0,2$  эквивалентной массы NaOH. Согласно закону эквивалентов, масса образовавшейся соли также составляет 0,2 ее эквивалентной массы.

Находим эквивалентную массу соли:  $\text{NaHSO}_4 = M(\text{NaHSO}_4)/I = 120 \text{ г/моль}$ . Масса образовавшегося гидросульфата натрия равна  $120 \times 0,2 = 24 \text{ г}$ .

При решении некоторых задач, содержащих сведения об объемах газообразных участников реакции, целесообразно пользоваться значением эквивалентного объема.

*Эквивалентным объемом* называется объем, занимаемый при данных условиях 1 эквивалентом вещества. Значение эквивалентного объема вещества, находящегося в газообразном состоянии, можно найти, зная, что в мольном объеме любого газа, состоящего из одноатомных молекул, содержится 1 моль атомов, состоящего из двухатомных молекул – 2 моля атомов и т. д. Так, в 22,4 л  $\text{H}_2$  содержится при нормальных условиях 2 моля атомов водорода. Поскольку эквивалент водорода равен 1 моль, то в 22,4 л  $\text{H}_2$  содержится 2 эквивалента водорода; значит, эквивалентный объем водорода равен  $22,4/2 = 11,2 \text{ л/моль}$ .

**Пример 4.** Некоторое количество металла, эквивалентная масса которого равна 28 г/моль, вытесняет из кислоты 0,7 л водорода, измеренного при нормальных условиях. Определите массу металла.

*Решение.* Зная, что эквивалентный объем водорода равен 11,2 л/моль, составляем пропорцию:

$$\begin{array}{ll} 28 \text{ г металла эквивалентны} & 11,2 \text{ л водорода} \\ x \text{ г металла эквивалентны} & 0,7 \text{ л водорода} \\ x = 0,7 \times 28 / 11,2 = 1,75 \text{ г.} \end{array}$$

### **Контрольные задания.**

1. Рассчитайте эквивалентную массу соли Мора в реакции:  
 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} = 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Fe}(\text{OH})_2$
2. Рассчитайте эквивалентную массу железоаммонийных квасцов реакции:  
 $\text{NH}_4 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 3 \text{NH}_4\text{OH} = 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Fe}(\text{OH})_3$
3. Рассчитайте эквивалентную массу гидроксида алюминия в реакции:  
 $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{AlOHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
4. Рассчитайте эквивалентную массу гидросульфата натрия в реакции:  
 $\text{NaHSO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{NaCl} + \text{HCl} + \text{BaSO}_4$

5. Рассчитайте эквивалентную массу фосфата кальция в реакции:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4$
6. Рассчитайте эквивалентную массу восстановителя в реакции:  $\text{MnO}_2 + \text{NaNO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
7. Рассчитайте эквивалентную массу восстановителя и окислителя в реакции:  $3\text{Cu} + 2\text{HNO}_3(\text{окислитель}) + 6\text{HNO}_3(\text{среда}) = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
8. Рассчитайте эквивалентную массу восстановителя в реакции:  $3\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб}) = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
9. Рассчитайте эквивалентную массу восстановителя в реакции:  $14\text{HCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{CrCl}_3 + 3\text{Cl}_2 + 2\text{KCl} + 7\text{H}_2\text{O}$
10. Рассчитайте эквивалентную массу восстановителя в реакции:  $5\text{NaClO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб}) = 5\text{NaClO}_3 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
11. Рассчитайте эквивалентную массу металла, 0,46 г которого вытеснили из кислоты 62,35 мл водорода, собранного над водой при температуре  $17^\circ\text{C}$  и давлении  $1,017 \cdot 10^5$  Па.
12. При окислении 2,28 г металла образуется 3,78 г его оксида. Рассчитайте эквивалентную и молярную массу металла, валентность которого равна 2.
13. При восстановлении 1,17 г оксида олова водородом образовалось 0,16 г воды. Рассчитайте эквивалентную массу олова.
14. Рассчитайте эквивалентную массу металла, если известно, что 0,05 г его вытесняют из кислоты 28 мл водорода (н.у).
15. Рассчитайте эквивалентную массу и укажите двухвалентный металл, 6,5 г которого вытесняют из кислоты 2,24 л водорода (н.у).
16. При термическом разложении оксида серебра(I) образовалось 2,158 г серебра и 0,16 г кислорода. Рассчитайте эквивалентную и молярную массу металла.
17. Рассчитайте эквивалентную массу металла, если 3,4 г иодида этого металла содержит 1,9 г йода, эквивалентная масса которого равна 126,9 г/моль.
18. Металл образует два хлорида, содержащих 37,45% и 54,51% хлора. Рассчитайте эквивалентную массу металла в каждом хлориде, если эквивалентная масса хлора равна 35,5 г/моль.

19. Рассчитайте эквивалентную массу металла, 0,5 г которого вытесняют 190 мл водорода, измеренного при температуре 21°C и давлении 101,325 кПа.
20. При сгорании 5,00 г металла образуется 9,44 г оксида металла. Определить эквивалентную массу металла.
21. Вычислить атомную массу двухвалентного металла и определить, какой это металл, если 8,34 г металла окисляются 0,680 л кислорода (условия нормальные).
22. Чему равны молярные массы эквивалента фосфора в оксидах, содержащих: а) 43,81 мас.%, б) 56,51 мас.% P?
23. Определите молярную массу эквивалента металла, если 0,327 г его вытесняют из раствора соляной кислоты 112 мл водорода при н.у.
24. При взаимодействии 22,48 г металла с разбавленной серной кислотой израсходовано 19,6 г  $H_2SO_4$ . Вычислите молярную массу эквивалента металла.
25. На восстановление 11,925 г оксида металла израсходовано 3,336 л водорода при н.у. Вычислите молярную массу эквивалента металла.
26. Массовая доля металла в хлориде составляет 73,8%. Определите молярную массу эквивалента металла.
27. Используя закон эквивалентов, определите массу оксида железа (III), образовавшуюся в результате окисления 3,72 г железа кислородом.
28. На реакцию с 8,2 г  $H_3PO_3$  израсходовано 5,6 г КОН. Вычислите молярную массу эквивалента  $H_3PO_3$  в реакции. Запишите уравнение реакции.
29. Вычислите молярные массы эквивалентов гидроксида железа (III) в реакциях его взаимодействия с соляной кислотой при условии, что количество взятой для реакции кислоты меняется от одного до трех моль.
30. При взаимодействии 3,24 г трехвалентного металла с кислотой выделяется 4,03 л водорода, измеренного при н.у. Вычислите молярную массу эквивалента металла и его атомную массу.
31. Массовая доля хрома в оксидах хрома составляет соответственно 52,10%; 68,51%; 76,54%. Вычислите молярные мас-

- сы эквивалентов каждого из оксидов и составьте их формулы.
32. Вычислите эквивалент и эквивалентную массу фосфорной кислоты  $H_3PO_4$  в реакциях образования: а) гидрофосфата, б) дигидрофосфата, в) фосфата.
  33. Чему равен при нормальных условиях эквивалентный объем кислорода? Подсчитайте. На сжигание 3 г двухвалентного металла требуется 1,38 л кислорода (н.у.). Вычислите эквивалентную массу и мольную массу этого металла.
  34. При сгорании 10,00 г металла образуется 18,88 г оксида металла. Определите эквивалентную массу металла.
  35. Масса 1 л кислорода равна 1,4 г. Сколько литров кислорода расходуется при сгорании 21 г магния, эквивалент которого равен  $1/2$  моля?
  36. В каком количестве  $Cr(OH)_3$  содержится столько же эквивалентов, сколько в 174,96 г  $Mg(OH)_2$ ?
  37. Одинаков ли эквивалент хрома в соединениях  $CrCl_3$  и  $Cr_2(SO_4)_3$  и эквивалентная масса железа в соединениях  $FeCl_2$  и  $FeCl_3$ ? Дайте мотивированный ответ.
  38. Определите эквивалентные массы металла и серы, если 3,24 г металла образуют 3,48 г оксида и 3,72 г сульфида.
  39. Из 6,62 г нитрата металла получается 5,56 г его хлорида. Вычислите эквивалентную массу этого металла.
  40. При взаимодействии 6,48 г трехвалентного металла с кислотой выделяется 8,06 л водорода (н.у.). Вычислите эквивалентную и мольную массу металла.
  41. На восстановление 1,8 г оксида металла пошло 833 мл водорода при н.у. Вычислите эквивалентные массы оксида и металла.
  42. Вычислить молярные массы эквивалентов  $Al(OH)_3$  в реакциях взаимодействия с соляной кислотой при получении: а)  $Al(OH)_2Cl$ ; б)  $Al(OH)Cl_2$ ; в)  $AlCl_3$ .
  43. При взаимодействии 2,5 г карбоната металла с азотной кислотой образовалось 4,1 г нитрата этого же металла. Вычислите молярную массу эквивалента металла.

**Тема № 4.**  
**Основные законы химии.**

## Основные понятия и определения.

<b>Закон Авогадро</b>	Одинаковые объемы различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержат одинаковое число молекул.
<p><b><math>V_m</math></b> – молярный объем газа (<math>\text{дм}^3/\text{моль} = \text{л}/\text{моль}</math>); <b><math>V</math></b> – объем вещества, <b><math>n</math></b> – количество вещества системы. Точное значение молярного объема газа <math>22.4135 \pm 0.0006</math></p>	<p>При нормальных условиях 1 моль любого газа занимает объем, равный 22.4л. Этот объем называется молярным объемом газа. при нормальных условиях (при температуре 273°K (0°С) и давлении 1 атм.)</p> $V_m = \frac{V}{n}$ $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} = D$ $N_A = 6,02 * 10^{23} \text{ частиц}$
<b>D-относительная плотность газа.</b>	Отношение массы определенного объема одного газа к массе такого же другого газа, взятого при тех же условиях (объем, температура, давление), называется плотностью первого газа по второму.
<b>Закон Бойля - Мариота</b>	<p>При постоянной температуре объем данного количества газа обратно пропорционально давлению, под которым он находится. <math>pV = const</math>, где</p> <p style="text-align: center;"><math>p</math>-давление; <math>V</math>-объем газа</p> <p>Закон Бойля-Мариотта выполняется при очень малых давлениях</p>
<b>закон Гей-Люссака</b>	При постоянном давлении изменение

	<p>объема газа прямо пропорционально температуре. <math>\frac{V}{T} = const</math>, где</p> <p>T – абсолютная температура (К)</p>
<b>закон объемных отношений</b>	<i>При одинаковых условиях (при неизменной температуре и давлении) объемы газов, вступающих, в реакцию, относятся друг к другу, а так же к объемам газообразных продуктов, как небольшие целые числа.</i>
<b>Закон действующих масс</b>	<i>Скорость химической реакции пропорциональна концентрации регулирующих веществ.</i>
<b>Закон постоянства состава вещества</b>	<i>Всякое чистое вещество независимо от способа его получения имеет постоянный качественный и количественный состав. Состав молекулярной структуры, т. е. состоящих из молекул является постоянным независимо от способа получения. Состав соединений с молекулярной структурой (с атомной, ионной и металлической решеткой) не является постоянным и зависит от условий получения.</i>
<b>Закон сохранения массы вещества</b>	<i>Масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.</i>
<b>Моль</b>	<i>– количество вещества, содержащее столько молекул, атомов, ионов, электронов или других структурных единиц, сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода-12.</i>
<b>Закон эквивалентов</b>	<p>- массы реагирующих веществ относятся между собой как их эквивалентные массы</p> $\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_{m1}}{\mathcal{E}_{m2}}$

**Пример 1. Выразите в граммах массу одной молекулы  $\text{CO}_2$ .**

*Решение.* Относительная молекулярная масса  $\text{CO}_2$  равна 44,0. Следовательно, мольная масса  $\text{CO}_2$  равна 44,0 г/моль. В 1 моле  $\text{CO}_2$  содержится  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул. Отсюда находим массу одной молекулы:  $M \text{ молекулы} = 44,0 : (6,02 \cdot 10^{23}) = 7,31 \cdot 10^{-23}$  г.

Согласно закону Авогадро, в равных объемах любых газов, взятых при одной и той же температуре и одинаковом давлении, содержится одинаковое число молекул.

Иными словами, одно и то же число молекул любого газа занимает при одинаковых условиях один и тот же объем. Вместе с тем 1 моль любого газа содержит одинаковое число молекул. Следовательно, при одинаковых условиях 1 моль любого газа занимает один и тот же объем. Этот объем называется *мольным объемом* газа и при нормальных условиях ( $0^\circ\text{C}$ , давление 101,325 кПа) равен 22,4 л.

*Объемным содержанием газа в газовой смеси* называется часть объема газовой смеси, которую занимало бы содержащееся в ней количество данного газа при той же температуре и парциальном давлении, равном общему давлению газовой смеси. Эта величина может быть выражена в долях общего объема (объемная доля) или в процентах от общего объема (% по объему).

Например, утверждение «содержание диоксида углерода в воздухе составляет 0,03% (об.)» означает, что при парциальном давлении  $\text{CO}_2$ , равном общему давлению воздуха, и при той же температуре диоксид углерода, содержащийся в воздухе, займет 0,03 % общего объема, занимаемого воздухом.

**Пример 2. Сколько молей кислорода находится в 1 л воздуха, если объемное содержание его составляет 21 % (н.у.)?**

*Решение.* При нормальных условиях кислород, содержащийся в 1 л воздуха, займет объем 0,21 л. Зная мольный объем кислорода, находим число его молей в 0,21 л  $\text{O}_2$ :

1 моль занимает объем 22,4 л

x молей занимает объем 0,21 л

$x = 0,21/22,4 = 0,0093$  моля  $\text{O}_2$ .

**Пример 3. Определите объем, занимаемый 5,25 г азота при  $26^\circ\text{C}$  и давлении 98,9 кПа (742 мм рт. ст.).**

*Решение.* Зная мольный объем и мольную массу (28,0 г/моль) азота, находим объем, который будут занимать 5,25 г азота при нормальных условиях

28,0 г азота занимают объем 22,4 л

5,25 г азота занимают объем  $V_0$ .

откуда  $V_0 = 5,25 \times 22,4 / 28,0 = 4,2$  л.

Затем приводим полученный объем к указанным в задаче условиям:

$$V = P_0 V_0 T_0 / (P T_0) = 101,3 \times 4,2 \times 299 / (98,9 \times 273) = 4,71 \text{ л.}$$

### ***Контрольные задания.***

#### **Моль. Закон Авогадро. Мольный объем газа.**

1. Сколько молекул содержится в 1,00 мл водорода при нормальных условиях.
2. Какой объем при нормальных условиях занимают  $27 \cdot 10^{21}$  молекул газа?
3. Определить объем, занимаемый 0,07 кг при 21 °С и давлении 142 кПа (1065 мм рт. ст.).
4. Оксид углерода (IV) находится в сосуде, объем которого равен 20 л, при температуре 22 °С и давлении 500 кПа. Определите массу оксида углерода (IV).
5. Сколько молей содержится в 20 мл газа при 300 К и давлении 103 кПа?
6. Вычислите массу 10 л водорода при температуре 291 К и давлении 101,3 кПа.
7. Вычислите объем метана массой 3 кг при температуре 320 К и давлении 102 кПа.
8. Найдите массу углекислого газа в колбе объемом 250 мл при 300 К и давлении 102 кПа.
9. Определите объем, который займет при нормальных условиях газовая смесь, содержащая водород массой 1,4 г и азот массой 5,6 г.
10. Какой объем  $H_2$  (при 17 °С и давлении 102,4 кПа) выделится при растворении 1,5 кг цинка в соляной кислоте?
11. Смесь состоит из 92 г этанола и 72 г воды. Определите количество атомарного кислорода в смеси.

12. Какую массу имеет образец гидрокосульфата алюминия количеством вещества 0,2 моль?
13. Определите массу образца воды, содержащего  $12,04 \cdot 10^{22}$  молекул воды.
14. Определите массу раствора этанола в воде, содержащего  $12,04 \cdot 10^{22}$  атомов углерода и  $24,08 \cdot 10^{22}$  атомов кислорода.
15. Какой объем (н.у.) занимает оксид углерода (II) массой 5,6 г?
16. Какую массу имеет образец гидрофосфата калия количеством вещества 0,5 моль?
17. Газообразное соединение (HX) занимает объем, равный 6,72 л (н.у.). Его масса равна 6 г. Определите X.
18. Газовая смесь, состоящая из фтора и гелия, имеет молярную массу 21 г/моль. Определите объем гелия при н.у. в смеси массой 4,2 г.
19. Смесь состоит из 80 г пропанола и 60 г воды. Определите количество атомарного кислорода в смеси.
20. Определите массу 11,2 л водорода при н.у.
21. Привести объем газа к нормальным условиям, если при температуре 300°C и давлении 1,8кПа он равен  $1,5\text{м}^3$
22. Выразить в единицах массы, а также, для газообразных веществ, - в единицах объема:  
а) 0,3 моль азотной кислоты; б) 2 моль углекислого газа (н.у.)
23. Выразить в молях: а)  $5,6\text{дм}^3$  водорода (н.у.); б) 10кг оксида бария.
24. Выразить в единицах массы, а также, для газообразных веществ, - в единицах объема:  
а) 5 моль ацетилена ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) (н.у.); б) 10 моль гидроксида марганца (II).
25. Выразить в молях: а)  $11,2\text{м}^3$  кислорода (н.у.); б) 10г хлорной кислоты
26. Вычислить массу  $1\text{м}^3$  азота при 10°C и давлении 102,9кПа.

**Тема № 5.**  
**Строение атома.**

Представления о строении атома необходимо при изучении периодического закона Д.И.Менделеева, химической связи и свойств соединений. Без знания строения атома невозможно материалистическое понимание химических и биологических наук.

### Основные понятия и определения.

<b>Атом</b>	- электронейтральная микросистема, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.
<b>Атомное ядро</b>	- частица, расположенная в центре атома, состоит из протонов, имеет положительный заряд, равный числу протонов.
<b>Массовое число</b>	- сумма протонов ( $Z$ ) и нейтронов ( $N$ ), входящих в состав ядра: $A = Z + N$ .
<b>Элемент</b>	- совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.
<b>Изотопы</b>	- разновидности одного и того же химического элемента, отличающиеся массой атома.
<b>Атомная орбиталь (АО)</b>	- область околоядерного пространства, в котором наиболее вероятно нахождения электрона.
<b>Квантовые числа</b>	- характеристики состояния электрона в атома.
<b>Энергетический уровень</b>	- состояние электрона в атоме, характеризующееся определенным значением главного квантового числа $n$
<b>Энергетический подуровень</b>	- состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями квантовых чисел $n$ и $l$
<b>Основное состояние атома</b>	- состояние атома с наименьшей энергией; электрон в основном состоянии связан с ядром наиболее прочно
<b>Возбужденное состояние атома</b>	- состояние с высоким уровнем энергии; при возбуждении атома связь электрона с

	ядром ослабевает
<b>Валентные электроны</b>	- электроны, принимающие участие в образовании химических связей

### Характеристика квантовых чисел

Квантовые числа	Возможные значения	Число значений	Определяют
Главное $n$	1,2,3... $\infty$	$\infty$	основной запас энергии электрона, размеры электронного облака, энергетический уровень
Орбитальное $l$	0,1,2,3... ( $n-1$ )	$n$	форму электронного облака, энергетический подуровень
Магнитное $m$	- 1,...,0,...,+1	$2l+1$	Пространственную ориентацию электронного облака
Спиновое $s$	$\pm 1/2$	2	Собственный момент количества движения электрона

**Последовательность заполнения электронами АО в соответствии с правилами Клечковского:**

Тип орбитали	Главное квантовое число $n$	Орбитальное квантовое число $l$	$n + l$	Тип орбитали	Главное квантовое число $n$	Орбитальное квантовое число $l$	$n + l$
1s	1	0	1	5p	5	1	6
2s	2	0	2	6s	6	0	6

2p	2	1	3	4f	4	3	7
3s	3	0	3	5d	5	2	7
3p	3	1	4	6p	6	1	7
4s	4	0	4	7s	7	0	7
3d	3	2	5	5f	5	3	8
4p	4	1	5	6d	6	2	8
5s	5	0	5	7p	7	1	8
4d	4	2	6				

**Пример 1.** Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 16. Покажите расположение электронов этого атома по энергетическим ячейкам.

*Решение.* Электронные формулы отображают распределение электронов в атоме по энергетическим уровням, подуровням (атомным орбиталиям). Электронные конфигурации обозначаются группами символов  $n\ell^x$ , где  $n$  – главное квантовое число,  $\ell$  – орбитальное квантовое число (вместо него указывают соответствующее буквенное обозначение s, p, d, f),  $x$  – число электронов в данном подуровне (орбитали). При этом следует учитывать, что электрон занимает тот энергетический подуровень, на котором обладает наименьшей энергией – меньшей суммой  $n+\ell$  (правило Клечковского). Последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней следующая:

$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 5d \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow 6d \rightarrow 5f \rightarrow 6d \rightarrow 7p$ .

Так как число электронов в атоме того или иного элемента равно его порядковому номеру в таблице Менделеева, то для элемента № 16 (сера) электронная формула будет иметь вид:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ .

Электронная структура атомов может быть изображена также в виде схемы размещения электронов в квантовых (энергетических) ячейках, которые являются схематическими изображениями атомных орбиталей (АО), квантовую ячейку изображают в виде прямоугольника или линейки, а электроны в этих ячейках обозначают стрелками. В каждой квантовой ячейке может быть не более двух электронов с противоположными спинами  $\uparrow\downarrow$  (принцип Паули).

Орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону с противоположными спинами (правило Хунда).

### *Контрольные задания.*

1. Напишите электронные формулы атомов фосфора и меди. Укажите, к какому электронному семейству относится каждый из элементов, и определите число протонов и нейтронов в ядре их атомов.
2. Укажите последовательность заполнения электронами атомных орбиталей 4d, 5s, 6s, 5p и сформулируйте правило, определяющее эту последовательность.
3. Напишите электронно-графические формулы атомов элементов с порядковыми номерами 15 и 27. определите число нейтронов и электронов в их атомах.
4. В соответствии с принципом Паули укажите максимальное число электронов на s-, p-, d-, f- подуровнях данного энергетического уровня.
5. Дайте определение понятия изотоп. Объясните причину нецелочисленных значений атомных масс большинства химических элементов. Вычислите атомную массу серебра, если известно, что массовые доли изотопов в природном серебре составляют соответственно  $^{109}_{47}\text{Ag}$  - 40% и  $^{107}_{47}\text{Ag}$  - 60%.
6. Дайте определения понятия s-, p-, d-, f- элемент. Приведите примеры.
7. Энергетическое состояние электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами n, l, m, s. укажите, какие значения может принимать каждое из них. Определите набор квантовых чисел для внешнего электрона атома натрия.
8. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 17 и 25. Укажите, к какому электронному семейству относится каждый из них. Приведите электронные и электронно - графические формулы атомов элементов II периода, которые могут иметь на p – подуровне один электрон, учитывая как основное, так и возбужденное состояние атома.
9. Укажите число квантовых d – орбиталей в основном состоянии у атомов элементов с порядковыми номерами 23, 42, 47, 49.

10. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 14, 25 и укажите, к какому электронному семейству они относятся.
11. Объясните физический смысл главного и орбитального квантовых чисел и укажите, какие значения они принимают.
12. Объясните физический смысл магнитного квантового числа и укажите, какие значения оно может принимать при данном числовом и буквенном значении орбитального квантового числа. Заполните таблицу:

$l$		m
Числовое значение	Буквенное значение	
0	s	0
1		
2		
3		

13. Напишите электронную формулу элемента, в атоме которого содержится один электрон на 3d – орбитали. Укажите период, группу и символ этого электрона.
14. Приведите формулы, позволяющие рассчитать электронную емкость энергетического уровня и подуровня, а также число орбиталей на данном уровне и подуровне.
15. Сформулируйте правило Клечковского. Определите порядок заполнения электронами орбиталей 3d, 4s, 4p, 5s, 5p.
16. Укажите период, группу и символ химического элемента, атому которого соответствует электронная формула:  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ . К какому электронному семейству он относится?
17. Укажите возможные значения квантовых чисел для электронов второго и третьего энергетических уровней. Заполните таблицу:

n	$l$	m	s

18. Укажите число протонов и нейтронов в ядре атома углерода, изотопа  $^{12}\text{C}$ . Напишите электронную формулу атома углерода в основном и возбужденном состояниях.
19. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 8 и 24. Подчеркните валентные электроны и укажите, к какому электронному семейству относится каждый элемент.
20. Назвать элементы, имеющие по одному электрону на подуровне: а) 3d; б) 4d; в) 5d. Написать электронные формулы атомов этих элементов и указать их положение в периодической системе – период, группа и подгруппа.
21. Сколько свободных d-орбиталей имеется в атомах титана и ванадия? Написать для них электронно-графическую структуру d-подуровня.
22. Назвать элементы 4-го периода, атомы которых содержат наибольшее число непарных d-электронов. Написать электронно-графическую структуру их d-подуровня.
23. Написать электронно-графические формулы атомов индия, германия и титана в нормальном и возбужденном состоянии.
24. У элементов каких периодов электроны внешнего слоя характеризуются значением  $n + l = 5$ ?
25. Указать порядковый номер элемента, у которого: а) заканчивается заполнение электронами орбиталей 4d; б) начинается заполнение подуровня 4p.
26. Сколько вакантных 3d-орбиталей имеют возбужденные атомы: а) Cl; б) V; в) Mn?
27. Среди приведенных ниже электронных конфигураций указать невозможные и объяснить причину невозможности их реализации: а)  $1p^3$ ; б)  $3p^6$ ; в)  $3s^2$ ; г)  $2s^2$ ; д)  $2d^5$ ; е)  $5d^2$ ; ж)  $3f^{12}$ ; з)  $3p^7$ .
28. Написать электронные формулы атомов элементов четвертого периода – калия, марганца, криптона. К какому семейству элементов они относятся?
29. Написать электронные формулы атомов элементов четвертого периода – скандия, цинка, мышьяка. К какому семейству элементов они относятся?

30. Назвать элементы 4, 5 и 6-го периодов, у которых заканчивается заполнение d-орбиталей ( $3d^{10}$ ,  $4d^{10}$  и  $5d^{10}$ ). Написать электронные формулы атомов этих элементов и указать, к какому периоду, группе и подгруппе периодической системы они относятся.
31. Запишите общую сокращенную электронную конфигурацию галогенов.
32. Сколько валентных электронов у атома фосфора?
33. Запишите полную электронную конфигурацию атома марганца. К семейству каких элементов он относится?
34. К какому семейству элементов относится группа элементов, имеющая общую сокращенную конфигурацию  $ns^2np^2$ ?
35. Структура валентного электронного уровня атома элемента выражается формулой: а)  $5s^25p^4$ ;
36. б)  $3d^54s^1$ . Определите порядковый номер и название элемента.
37. Какое максимальное число электронов может содержать атом на электронном уровне с главным квантовым числом  $n = 5$  и  $n = 3$ ?
38. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 24 и 33. Составьте их графические схемы. К какому электронному семейству относится каждый из них, почему?
39. Сколько неспаренных электронов содержат невозбужденные атомы В, S, Cr? Составьте их электронные и графические схемы.
40. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковым номером 32 и 42. У последнего один 5s-электрон проваливается на 4d-подуровень. К какому электронному семейству они относятся?
41. Какой подуровень заполняется в атомах после заполнения 5p-подуровня; после заполнения 5d-подуровня, почему?
42. Какие из электронных формул, отражающих строение невозбужденного атома некоторого элемента, неверны: а)  $1s^22s^22p^53s^1$ ; б)  $1s^22s^22p^6$ ; в)  $1s^22s^22p^63s^23p^63d^4$ ; г)  $1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$ ; д)  $1s^22s^22p^63s^23d^2$ ? Почему?
43. Запишите электронные формулы атомов элементов с зарядом ядра 8; 13 и 18. Составьте графические схемы.

44. Какое максимальное количество электронов может располагаться в s-, p-, d- и f-подуровнях данного уровня? Почему? Напишите электронную структуру атома с порядковым номером 29.
45. Электронная структура атома описывается формулой  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ . Какой это элемент? Составьте его графическую схему. Какое максимальное число электронов может содержать атом на электронном уровне с главным квантовым числом  $n = 5$  и  $n = 3$ ? Ответ мотивируйте.
46. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 24 и 33. Составьте их графические схемы. К какому электронному семейству относится каждый из них, почему?

### Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева.

Периодический закон является главным инструментом систематизации и классификации химической информации, средством направленного поиска соединений с ранее заданными свойствами.

*Современная формулировка периодического закона: свойства химических элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.*

Физический смысл периодического законы: при последовательном увеличении зарядов атомных ядер периодически повторяется конфигурация электронных оболочек, и как следствие, периодически повторяются химические свойства элементов.

#### Основные понятия и определения.

<b>Химический элемент</b>	- вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра
<b>Порядковый номер элемента</b>	- номер в таблице Менделеева, соответствующий заряду атомного ядра
<b>Период</b>	- горизонтальный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания заря-

	дов ядер их атомов, электронная конфигурация их внешнего энергетического уровня которых изменяется от $ns^1$ до $ns^2np^6$
<b>Группа</b>	- вертикальный ряд элементов, имеющих одинаковую электронную конфигурацию
<b>Главная подгруппа</b>	- последовательность элементов, у которых заполняется s- и p-подуровни внешних энергетических уровней, их начинают элементы 2 – 3 периодов
<b>Побочная подгруппа</b>	- последовательность элементов, у которых происходит заполнение внутренних (n-1)d- и (n-2)f- подуровней
<b>Изоэлектронные атомы</b>	- атомы, имеющие одинаковую электронную конфигурацию одноименных оболочек при разных значениях главного квантового числа n и проявляющие сходные химические свойства ( т.е расположенные в одной группе)

### Свойства атомов элементов и периодичность их изменения

Свойство	Определение (ед.изм.)	Изменение	
		по периоду	по главной группе
Атомный радиус	<i>Орбитальный</i> – расстояние от ядра до более удаленного максимума электронной плотности (нм). <i>Эффективный</i> – половина расстояния между центрами двух смежных атомов в кристалле (нм).	уменьшается	увеличивается
Энергия ионизации	- минимальная энергия, необходимая для отрыва наиболее сла-	увеличивается	уменьшается

	блого связанного электрона от невозбужденного атома (I, кДж/моль, эВ)	ся	
Сродство к электрону	- энергетический эффект присоединения к атому одного электрона (E, кДж/моль, эВ)	увеличивается	уменьшается
Электроотрицательность	- способность атома в молекуле или кристалле притягивать к себе электроны, осуществляющие химическую связь $\left( \text{ЭО} = \frac{I + E}{2}; \text{отн.ед.} \right)$ Чем больше величина ЭО элемента, тем сильнее его неметаллические и химические свойства	увеличивается	уменьшается

### Изменение кислотно – основных свойств гидроксидов элементов третьего периода

NaOH	Mg(OH) <sub>2</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>
Сильное основание	Слабое основание	Амфотерный гидроксид	Слабая кислота	Кислота средней силы	Сильная кислота	Очень сильная кислота

**Пример 1.** Какую высшую и низшую степени окисления проявляют мышьяк, сера и бром? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

*Решение.* Высшую степень окисления элемента определяет номер группы периодической системы Д.И. Менделеева, в которой он находится. Низшая степень окисления определяется тем условным зарядом, который приобретает атом при присоединении того количества электронов, которое необходимо для образования устойчивой восьмизлектронной оболочки ( $ns^2np^6$ ).

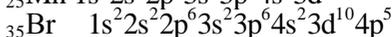
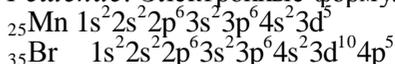
Данные элементы находятся соответственно в VA, VIA, VIIA-группах и имеют структуру внешнего энергетического уровня  $s^2p^3$ ,  $s^2p^4$ ,  $s^2p^5$ . Ответ на вопрос приводится в таблице.

Элемент	Степень окисления	Соединения
---------	-------------------	------------

	высшая	низшая	
As	+5	-3	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> As
Se	+6	-2	SeO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Se
Br	+7	-1	KBrO <sub>4</sub> , KBr

**Пример 2.** У какого из элементов четвертого периода – марганца или брома – сильнее выражены металлические свойства?

*Решение.* Электронные формулы данных элементов



марганец – d-элемент VII группы. На внешнем энергетическом уровне у атома марганца два электрона, а у атома брома – семь. Атомы типичных металлов характеризуются наличием небольшого числа электронов на внешнем энергетическом уровне, а следовательно, тенденцией терять электроны. Они обладают восстановительными свойствами и не образуют элементарных отрицательных ионов. Элементы, атомы которых содержат на внешнем энергетическом уровне более трех электронов, образуют определенным способом к электрону, следовательно, приобретают отрицательную степень окисления и образуют отрицательные элементарные ионы. Таким образом, марганец, как и все металлы, обладает только восстановительными свойствами, тогда как для брома, проявляющего слабые восстановительные свойства, более характерны окислительные свойства. Общей закономерностью для всех групп, содержащих p- и d-элементы, является преобладание металлических свойств у d-элементов. Следовательно, металлические свойства у марганца выражены сильнее.

### **Контрольные задания.**

1. Объясните, как с помощью значения относительной электроотрицательности элементов можно оценить характер химической связи в соединениях. Определите полярность Н – О и Э – О связей в соединениях и установите характер их диссоциации в водном растворе: Sr(OH)<sub>2</sub>, Sb(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, NaOH.
2. Сформулируйте закон Мозли и напишите его математическое выражение и объясните его роль для установления ис-

тинной причины периодического изменения свойств элементов.

3. Объясните причину «проскока» внешнего s – электрона на d – подуровень предвнешнего энергетического уровня атомах Cr и Cu.
4. Определите период, группу и символ химического элемента, катиону которого  $\text{Э}^{3+}$  соответствует электронная формула:  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6 3d^5 4s^0$ .

### Периодический закон.

#### Периодичность изменения свойств элементов

1. Какой из элементов – литий или калий – обладает более выраженными металлическими свойствами?
2. Какой элемент четвертого периода периодической системы Д.И. Менделеева является наиболее типичным металлом? Почему?
3. Какие соединения с водородом образуют элементы главной подгруппы VI группы? Назовите наиболее и наименее прочное из них.
4. Напишите формулы водородных и высших кислородных соединений р-элементов IV группы периодической системы.
5. На основании положения кальция в периодической системе элементов Д.И. Менделеева напишите формулы его высшего оксида, гидроксида и хлорида.
6. Элемент образует высший оксид состава  $\text{ЭO}_3$ . С водородом этот же элемент образует летучее соединение, массовая доля водорода в котором составляет 5,88%. Рассчитайте относительную атомную массу элемента и назовите его.
7. У какого из простых веществ, образованного элементами четвертого периода – хрома или селена, ванадия или мышьяка, марганца или брома – сильнее выражены металлические свойства? Почему?
8. Как изменяются кислотные и щелочные свойства в ряду:  
 $\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{H}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{HMnO}_4$ ? Что такое потенциал ионизации?
9. На каком основании хлор и марганец помещены в одной группе периодической системы элементов? Почему их поме-

стили в разные подгруппы? Объясните причину периодического изменения свойств элементов, исходя из строения их атомов.

10. Как изменяются окислительные свойства галогенов и восстановительные свойства их ионов с увеличением порядкового номера?
11. Охарактеризуйте химические свойства элемента седьмой группы пятого периода четного ряда. Напишите электронную формулу этого элемента.
12. Какую низшую степень окисления проявляют водород, фтор, сера и азот? Почему? Составьте формулы соединений кальция с данными элементами в этой их степени окисления. Назовите эти соединения.
13. Исходя из положения металла в периодической системе, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов более сильное основание:  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  или  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  или  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ?
14. Составьте электронные формулы атомов V группы: азота, ванадия и мышьяка. Какие из приведенных элементов являются электронными аналогами? К какому электронному семейству они относятся? Дайте мотивированный ответ.
15. Исходя из степени окисления атомов соответствующих элементов, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов является более сильным основанием:  $\text{CuOH}$  или  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  или  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  или  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ . Напишите уравнение реакций, доказывающих амфотерность олова (II) гидроксида.
16. Атомы каких элементов четвертого периода периодической системы образуют оксид, отвечающий их высшей степени окисления  $\text{Э}_2\text{O}_5$ ? Какой из них дает газообразное соединение с водородом? Составьте формулы кислот, отвечающих этим оксидам, и изобразите их графически.
17. По какому принципу элементы объединяются в группы и подгруппы?
18. Каковы общие закономерности изменения физических и химических свойств простых веществ, образуемых элементами главных подгрупп периодической системы элементов: а) в периоде; б) в группе?

19. Общая характеристика VA группы. Сравнительная характеристика азота, фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута.
20. Сравните свойства элементов подгруппы хрома со свойствами халькогенов.
21. С помощью периодической таблицы определите, металлами или неметаллами являются элементы с заданным электронным строением валентного уровня: а)  $6s^1$ ; б)  $5s^25p^1$ ; в)  $4d^25s^2$ ; г)  $4f^46s^2$
22. Определите, какой из заданных элементов более металличен (неметалличен): а) Ba и Sr; б) Ti и Ni; в) Br и I; г) Te и I.
23. Определите какой из заданных оксидов (гидроксидов) является более основным или более кислотным: а) BaO и SrO; б) оксид брома(V) и оксид иода(V); в) бромноватистая и иодноватистая кислоты.
24. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов второго периода периодической системы, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется кислотно-основной характер этих соединений при переходе слева направо?

### Тема №6.

## ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ.

### Строение молекул.

### Виды гибридизации.

Свойства веществ, их реакционная способность зависит от состава, строения и типа химической связи между атомами. Все многочисленные химические процессы происходят в результате перегруппировок атомов, сопровождающихся разрывом старых связей между ними и образованием новых. Изучение химической связи, ее природы и свойств является фундаментальной задачей по химии.

### Основные понятия и определения

Энергия связи	- энергия, затрачиваемая на разрыв химической связи ( кДж/моль)
---------------	--

Длина связи	- межъядерное расстояние между химически связанными атомами
Валентный угол	- угол между направлениями химической связи
Валентность	- число орбиталей атомов, принимающих участие в образовании химических связей
Кратность связи	- число электронных пар, связывающих два атома
Связывающая молекулярная орбиталь (МО)	- область пространства между ядрами атомов, в которой вероятность нахождения электрона максимальна; энергия связывающей МО меньше энергии атомных орбиталей (АО)
Разрыхляющая МО	- область пространства между атомами с малой вероятностью нахождения электрона; энергия разрыхляющей МО больше энергии АО
Гибридизация	- геометрическое видоизменение АО, смешение и выравнивание их по форме и энергии
Геометрическая конфигурация молекулы	- взаимное пространственное расположение ее атомов, которое определяется длинами связи и валентными углами
Направленность ковалентной связи	- строго определенные значения валентных углов между связями в молекуле
Насыщенность ковалентной связи	- способность атомов к образованию строго определенного числа связей
Полярность ковалентной связи	- смещение электронной пары к более электроотрицательному атому
Диполь	- полярная молекула
Поляризуемость	- способность молекул ( и отдельных связей) поляризоваться под действием внешнего электрического поля

### Классификация типов химических связей

Характеристика	Пространственная	Частицы, соеди-
----------------	------------------	-----------------

	направленность	няемые данной связью
<b>Ковалентная связь</b>		
Электронная пара является общей для двух атомов	Есть	Атомы неметаллов
<b>Ионная связь</b>		
Между положительно и отрицательно заряженными ионами действуют электростатические силы	Нет	Катионы металлов и ионы неметаллов
<b>Металлическая связь</b>		
Катионы металлов располагаются упорядоченно в поле внешних электронов, образующих «электронный газ»	Нет	Атомы металлов
<b>Межмолекулярные силы</b>		
Возникают между молекулами и действуют на сравнительно малом расстоянии (ориентационные, индукционные, дисперсионные)	В некоторой степени	Полярные молекулы, полярные и неполярные молекулы, неполярные молекулы

### **Основные положения метода ВС**

1. В соответствии с принципом Паули химическая связь образуется за счет обобществления пар электронов с антипараллельными спинам;
2. Ковалентная связь является тем более прочной, чем более полно перекрываются АО;
3. Ковалентная связь направлена в сторону максимального перекрывания орбиталей, образующих молекулу.

**Описание связей в гомоядерных двухатомных молекулах  
элементов второго периода по методу ВС**

Молекула	Электронная конфигурация атома	Схема связи	Кратность связи
<b>Li<sub>2</sub></b>	$  \begin{array}{c}  l=0 \\  m=0 \quad l=1 \\  n=1 \quad \uparrow \downarrow \quad -1 \quad 0 \quad +1 \\  n=2 \quad \uparrow \quad \quad \quad \quad \quad \\  \underbrace{\hspace{1.5cm}}_s \quad \underbrace{\hspace{2.5cm}}_p  \end{array}  $	<b>Li :Li</b>	<b>1</b>
<b>Be<sub>2</sub></b>	$  \begin{array}{c}  l=0 \\  m=0 \quad l=1 \\  n=1 \quad \uparrow \downarrow \quad -1 \quad 0 \quad +1 \\  n=2 \quad \uparrow \downarrow \quad \quad \quad \quad \quad \\  \underbrace{\hspace{1.5cm}}_s \quad \underbrace{\hspace{2.5cm}}_p  \end{array}  $	<b>:Be Be:</b>	<b>0</b>
<b>B<sub>2</sub></b>	$  \begin{array}{c}  l=0 \\  m=0 \quad l=1 \\  n=1 \quad \uparrow \downarrow \quad -1 \quad 0 \quad +1 \\  n=2 \quad \uparrow \downarrow \quad \uparrow \quad \quad \quad \\  \underbrace{\hspace{1.5cm}}_s \quad \underbrace{\hspace{2.5cm}}_p  \end{array}  $	<b>:B :B:</b>	<b>1</b>
<b>C<sub>2</sub></b>	$  \begin{array}{c}  l=0 \\  m=0 \quad l=1 \\  n=1 \quad \uparrow \downarrow \quad -1 \quad 0 \quad +1 \\  n=2 \quad \uparrow \downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \quad \\  \underbrace{\hspace{1.5cm}}_s \quad \underbrace{\hspace{2.5cm}}_p  \end{array}  $	<b>:C::C:</b>	<b>2</b>
<b>N<sub>2</sub></b>	$  \begin{array}{c}  l=0 \\  m=0 \quad l=1 \\  n=1 \quad \uparrow \downarrow \quad -1 \quad 0 \quad +1 \\  n=2 \quad \uparrow \downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \quad \\  \underbrace{\hspace{1.5cm}}_s \quad \underbrace{\hspace{2.5cm}}_p  \end{array}  $	<b>:N:::N:</b>	<b>3</b>

$O_2$		$\cdot\cdot \cdot\cdot$ $:\text{O}::\text{O}:$	<b>2</b>
$F_2$		$\cdot\cdot \cdot\cdot$ $:\text{F}:\text{F}:$ $\cdot\cdot \cdot\cdot$	<b>1</b>
$Ne_2$		$\cdot\cdot \cdot\cdot$ $:\text{Ne}::\text{Ne}:$ $\cdot\cdot \cdot\cdot$	<b>0</b>

Тип гибридизации центрального атома	Пространственная конфигурация молекулы	Тип молекулы
$sp$	Линейная	$AB_2$
$sp^2$ $dp^2$	треугольная	$AB_3$
$sp^3$	Тетраэдрическая Треугольно – пирамидальная угловая	$AB_4$ $AB_3$ $AB_2$
$dsp^3$ $sp^3d$	Тригональная - бипирамидальная	$AB_5$
$d^2sp^3$ $sp^3d^2$	октаэдрическая	$AB_6$

### Основные положения метода МО

1. При образовании молекулы происходит обобществление всех ядер и электронов.

2. Каждому электрону в молекуле соответствует молекулярная орбиталь подобно тому, как каждому электрону атоме соответствует атомная орбиталь.
3. Молекулярная орбиталь представляет собой линейную комбинацию (сложение и вычитание) атомных орбиталей.

### *Контрольные задания.*

1. Дайте определения понятия ковалентная связь. Перечислите ее параметры и свойства.
2. С позиции метода валентных связей (ВС) объясните строение молекулы воды. Сколько градусов составляют валентные углы в этом соединении.
3. Дайте определения понятия насыщенности ковалентной связи. Подтвердите примерами.
4. Дайте определения понятия полярности связи. Определите тип химической связи в молекулах:  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CCl_4$ ,  $SiH_4$ ,  $HF$ . Сколько градусов составляют валентные углы в этих соединениях.
5. Опишите обменный и донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Приведите примеры. Укажите донор и акцептор при образовании ионов:  $H^3O^+$ ,  $NH_4^-$ ,  $BF_4^-$ . Сколько градусов составляют валентные углы в этих соединениях.
6. Дайте определения понятия  $\sigma$ - В  $\pi$ - связи. Объясните на примере молекулы азота понятия кратности связи.
7. Напишите электронно-графические формулы атома хлора в нормальном и возбужденном состояниях. Укажите минимальную и максимальную валентность хлора, обусловленную неспаренными электронами, и приведите примеры соединений, в которых она реализуется.
8. Напишите электронно-графические формулы атома серы в нормальном и возбужденном состояниях. Чему равно валентность серы в  $H_2SO_4$  и  $H_2S$ ?
9. Дайте понятие дипольного момента. Укажите, какая из молекул:  $HF$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$  – характеризуется наименьшей величиной дипольного момента.
10. Дайте определения понятия гибридизации атомных орбиталей (АО). Объясните причину и механизм гибридизации, а

также влияние типа гибридизации АО на пространственное строение молекулы. Приведите примеры.

11. Определите тип гибридизации АО бериллия, бора, углерода и кислорода в молекулах:  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Охарактеризуйте пространственное строение молекул.
12. Укажите тип кристаллической решетки и характер связи в кристаллах  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}$ . Чему равно координационное число натрия в этих решетках?
13. Дайте определение водородной связи, приведите примеры. Объясните причину того, что  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HF}$ , имея меньшие молекулярные массы, чем  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HCl}$ , плавятся и кипят при более высоких температурах.
14. Дайте определения понятия ионной связи, опишите механизм ее образования и свойства. Приведите примеры ионных соединений. Напишите электронные формулы ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ .
15. Дайте определения понятия степени окисления. Определите степень окисления углерода, его валентность в соединениях:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ .
16. Охарактеризуйте типы межмолекулярного взаимодействия (силы Ван – дер - Ваальса), природу и механизм его возникновения.
17. Спозиции метода ВС укажите, какие электроны атома брома участвуют в образовании ковалентной связи, определите тип гибридизации АО бора в молекуле  $\text{BF}_3$  и охарактеризуйте пространственное строение этой молекулы.
18. На основе метода валентных связей объясните механизм образования связи в молекуле  $\text{CO}$ .
19. Объясните, почему для элементов P, S, Cl максимальная валентность совпадает с номером групп, а для N, O, F она меньше, чем номер групп.
20. Напишите графические формулы оксидов углерода (II) и углерода (IV). Укажите валентность и степени окисления элементов в этих соединениях. Сколько градусов составляют валентные углы в этих соединениях.

## Тема № 7.

## Энергетика химических процессов. Термохимия. Определение тепловых эффектов.

Раздел химии, изучающий энергетические эффекты, сопровождающие химические процессы, направления и пределы их самопроизвольного протекания, называются *химической термодинамикой*.

Энергетика химических реакций позволит предсказать возможность химических и физико-химических процессов, рассчитывать энергетические эффекты и энергозатраты, предупреждать нежелательные реакции в тех или иных устройствах и установках.

### Основные понятия и определения

Система	- совокупность находящихся во взаимодействии веществ или частиц, мысленно или фактически обособленная от окружающей среды
Термодинамические параметры	- величины, характеризующие энергетическое состояние системы (P, T, C, V)
Процессы: <ul style="list-style-type: none"><li>• Изобарный</li><li>• Изохорный</li><li>• Изотермический</li><li>• Изобарно - изотермический</li></ul>	Процессы перехода системы из одного состояния в другое при: P = const V = const T = const;  P = const T = const;
Характеристические функции: <ul style="list-style-type: none"><li>- внутренняя энергия (U)</li><li>- энтальпия (H)</li><li>- энтропия (S)</li><li>- энергия Гиббса</li></ul>	- функции, характеризующие термодинамические свойства системы:  - сумма всех видов энергии системы (энергия движения и взаимодействия молекул, атомов, ядер и других частиц, внутриядерная и другие виды энергии)

/ изобарно-изотермический потенциал/ ( G)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- энергосодержащие системы, включающее внутреннюю энергию и работу <math>H = U + PV</math></li> <li>- мера неупорядоченности системы</li> <li>- свободная энергия системы при <math>P, T = \text{const}</math>, критерий самопроизвольного протекания химических реакций</li> </ul>
Термохимия	- раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций и фазовых превращений
Термохимические уравнения	- уравнения процессов, в которых указаны тепловые эффекты
Тепловой эффект химической реакции ( энтальпия $\Delta H$ )	- изменение энергии системы при протекании в ней химической реакции при условии, что система не совершает никакой другой работы, кроме работы расширения; в изобарических условиях тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии системы
Стандартная энтальпия реакции $\Delta H^0$	- тепловой эффект реакции при условии, что исходные вещества и продукты находятся в стандартном состоянии ( $P = 101,3 \text{ кПа}$ , $C = 1 \text{ моль/л}$ )
Экзотермическая реакция	- реакция, протекающая с выделением теплоты ( $\Delta H < 0, Q > 0$ ); экзотермическими являются процессы кристаллизации, конденсации, перехода в аморфное состояние из кристаллического
Эндотермическая реакция	- реакция, протекающая с поглощением теплоты ( $\Delta H > 0, Q < 0$ ); эндотермическими являются процессы плавления, сублимации (

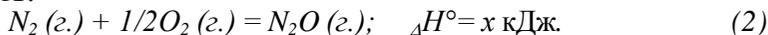
	переход твердого в газ), парообразования
Энтальпия (теплоты) образования ( $\Delta H_{\text{обр.}}$ )	- тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых веществ, устойчивых при $T = 298\text{K}$ , $P = 101,3 \text{ КПа}$
Закон Гесса	- тепловой эффект реакции зависит от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути реакции, то есть от числа и характера промежуточных стадий
Следствие из закона Гесса	- энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования веществ с учетом стехиометрических коэффициентов, например, тепловой эффект реакции $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$ определяются по уравнению $\Delta H = (\Delta H_{\text{обр}} \text{CO}_2 + 4 \Delta H_{\text{обр}} \text{H}_2) - (\Delta H \text{CH}_4 + 2 \Delta H_{\text{обр}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})})$
Калориметрия	- экспериментальное определение тепловых эффектов с помощью определенных приборов - калориметров
Удельная теплоемкость ( $\bar{C}$ )	- количество теплоты, необходимое для повышения температуры 1кг вещества на 1 К
Самопроизвольные процессы	- процессы, протекающие без подвода энергии от внешнего источника
Термодинамическая вероятность системы(W)	- число микросостояний, посредством которых осуществляется данное макросостояние системы
Связь между G,H,S,T	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ , где

	$\Delta H$ – энтальпийный фактор $T \Delta S$ – энтропийный фактор
Условия самопроизвольно-го протекания химической реакции	$\Delta G < 0$ $\Delta S > 0$

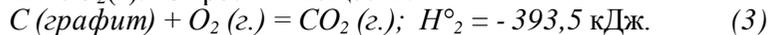
**Пример 1.** Исходя из теплоты образования газообразного диоксида углерода ( $\Delta H^\circ = -393,5$  кДж/моль) и термохимического уравнения

$C(\text{графит}) + 2N_2O(\text{г.}) = CO_2(\text{г.}) + 2N_2(\text{г.}); \Delta H^\circ = -557,5$  кДж, (1) вычислите теплоту образования  $N_2O$  (г.).

*Решение.* Обозначив искомую величину через  $x$ , запишем термохимическое уравнение образования  $N_2O$  из простых веществ:



Запишем также термохимическое уравнение реакции образования  $CO_2(\text{г.})$  из простых веществ:



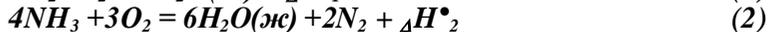
Из уравнений (2) и (3) можно получить уравнение (1).

Для этого умножим уравнение (2) на два и вычтем найденное уравнение из (3). Имеем:  $C(\text{графит}) + 2N_2O(\text{г.}) = CO_2(\text{г.}) + 2N_2(\text{г.});$

$$\Delta H^\circ_1 = (-393,5 - 2x) \text{ кДж.} \quad (4)$$

Сравнивая уравнения (1) и (4), находим:  $-393,5 - 2x = -557,5$ , откуда  $x = 82,0$  кДж/моль.

**Пример 2.** Вычислите тепловой эффект образования аммиака из простых веществ при стандартном давлении и 298 К по тепловым эффектам реакций:

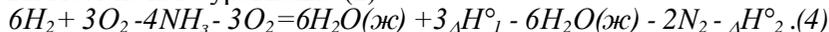


$$\Delta H^\circ_1 = -571,68 \text{ кДж, } \Delta H^\circ_2 = -1530,28 \text{ кДж.}$$

*Решение.* Запишем уравнение реакции, тепловой эффект которой необходимо определить:



$H_2O$  (ж) и  $O_2$  не входят в уравнение (3), поэтому, чтобы исключить их из уравнений (1) и (2), умножим уравнение (1) на 3 и вычтем из него уравнение (2):



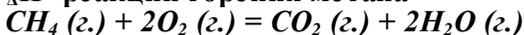
После преобразования уравнения (4) и деления его на 4 получим:  $3/2H_2 + 1/2N_2 = NH_3 + (3\Delta H^\circ_1 - \Delta H_2)/4 =$   
 $= [3(-571,68) - (-1530,28)]/4 = -46,19$  кДж/моль.

**Следствие из закона Гесса:**

**Стандартное изменение энтальпии химической реакции равно сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ.**

При каждом суммировании следует учитывать, в соответствии с уравнением реакции, число молей участвующих в реакции веществ.

**Пример 3. Определите стандартное изменение энтальпии  $\Delta H^\circ$  реакции горения метана**



зная, что энтальпии образования  $CO_2(г.)$ ,  $H_2O(г.)$  и  $CH_4(г.)$  равны соответственно **-393,5**, **-241,8** и **-74,9** кДж/моль.

*Решение.* Согласно следствию из закона Гесса и учитывая, что  $\Delta H^\circ(O_2)=0$ :

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(CO_2) + 2\Delta H^\circ(H_2O) - \Delta H^\circ(CH_4).$$

Используя данные задачи, для искомой величины найдем

$$\Delta H^\circ = -393,5 - 241,8 \cdot 2 + 74,9 = -802,2 \text{ кДж.}$$

Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется совместным действием двух факторов:

- тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией (в случае изобарных процессов – с наименьшей энтальпией);
- тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния, т. е. состояния, которое может быть реализовано наибольшим числом равновероятных способов (микросостояний).

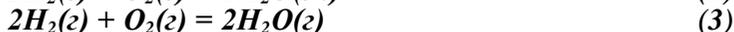
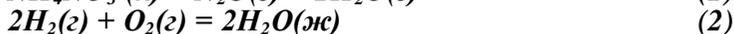
Мерой первой из этих тенденций для изобарных процессов служит изменение энтальпии химической реакции: отрицательный знак  $\Delta H$  указывает на уменьшение, а положительный – на возрастание энтальпии системы.

Мерой вероятности состояния системы в термодинамике принято считать *энтропию*  $S$  – величину, пропорциональную логарифму числа равновероятных микросостояний, которыми может быть реализовано данное макросостояние. Энтропия име-

ет размерность энергии, деленной на температуру. Обычно ее относят к 1 моллю вещества (*мольная энтропия*) и выражают в Дж/(моль·К).

**Энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое и из жидкого – в газообразное, при растворении кристаллов, при расширении газов, при химических взаимодействиях, приводящих к увеличению числа частиц, и прежде всего, частиц в газообразном состоянии. Напротив, все процессы, в результате которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, сжатие, уменьшение числа частиц), сопровождаются уменьшением энтропии.**

**Пример 4.** Не производя вычислений, определите знак изменения энтропии в следующих реакциях:



*Решение.* В реакции (1) 1 моль вещества в кристаллическом состоянии образует 3 моля вещества газов, следовательно,  $\Delta S_1 > 0$ . В реакциях (2) и (3) уменьшается как общее число молей, так и число молей газообразных веществ, так что  $\Delta S_2 < 0$ ,  $\Delta S_3 < 0$ . При этом  $\Delta S_3$  имеет более отрицательное значение, чем  $\Delta S_2$ , так как  $\Delta S(H_2O\text{ж}) < \Delta S(H_2O\text{г})$ .

Для энтропии справедливо утверждение: изменение энтропии системы в результате химической реакции ( $\Delta S$ ) равно сумме энтропии продуктов реакции за вычетом суммы энтропии исходных веществ, с учетом числа молей участвующих в реакции веществ.

Функцией состояния, одновременно отражающей влияние обеих вышеупомянутых тенденций на протекание химических процессов, служит энергия Гиббса, связанная с энтальпией и энтропией соотношением:

$$G = H - TS, \text{ где } T - \text{ абсолютная температура.}$$

Энергия Гиббса имеет ту же размерность, что и энтальпия, поэтому выражается обычно в джоулях или килоджоулях. Для изобарно-изотермических процессов изменение энергии Гиббса (или энергия Гиббса реакции) равно сумме энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса

образования исходных веществ, суммирование производят с учетом числа молей участвующих в реакции веществ.

Энергию Гиббса образования относят к 1 молю вещества и обычно выражают в кДж/моль; при этом  $\Delta G < 0$  образования наиболее устойчивой модификации простого вещества принимают равной нулю.

*При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ( $\Delta G < 0$ ).*

В табл. 2 показана возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции при разных сочетаниях знаков  $\Delta S$  и  $\Delta G$ .

Таблица 2

*Термодинамические функции как критерии самопроизвольного протекания процесса*

ФУНКЦИЯ Определение	G	
	$dS = Q/T$	$G = H - TS$
Чем измеряется изменение функции	$\Delta S = Q/T$	a) $\Delta G = -\Delta A$ b) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Условия использования критериев	изолированная система	$T = \text{const}$ $P = \text{const}$
Критерий возможности самопроизвольного процесса	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$
Условия равновесия	максимум S $\Delta S = 0$	минимум G $\Delta G = 0$

Значения  $\Delta S$  и  $\Delta G$  реакции зависят только от природы реагирующих веществ, но не зависят от их агрегатного состояния и концентраций. Для получения сравнимых данных, характеризующих различные реакции, составляют стандартные изменения энтальпии  $\Delta H$ , энтропии  $\Delta S$  и энергии Гиббса  $\Delta G$ .

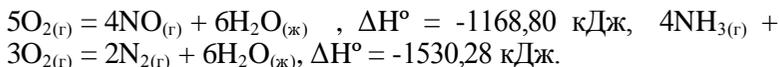
**Контрольные задания.**

1. Напишите термохимическое уравнение реакции взаимодействия растворов серной кислоты и гидроксида натрия. Рассчитайте ее тепловой эффект, используя значения стандартных теплот образования.

2. При сгорании газообразного аммиака образуется монооксид азота и водяной пар. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект в расчете на один моль аммиака.
3. При растворении 1 моль безводного карбоната натрия в большом количестве воды выделяется 25,10 кДж теплоты, тогда как при растворении кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  поглощается 66,94 кДж. Вычислите теплоту гидратации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
4. Рассчитайте изменение энтропии ( $\Delta S$ ) в стандартных условиях для реакции образования аммиака из азота и водорода. По величине  $\Delta S$  охарактеризуйте изменения состояния системы в процессе реакции.
5. Вычислите  $\Delta S_{298}$  системы:  $\text{H}_2 + \text{S}_{(\text{к})} = \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$ .
6. Рассчитайте стандартное изменение энтропии для реакции:
7.  $\text{CaCO}_{3(\text{т})} = \text{CaO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ .
8. Используя значения  $\Delta G_{298}$  соединений, участвующих в реакции:
9.  $\text{SiO}_{2(\text{к})} + 2\text{NaOH}_{(\text{р})} = \text{Na}_2\text{SiO}_{3(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ , определите, возможна ли эта реакция.
10. Определите, какая из реакций характеризуется минимальным значением
11.  $\Delta G$ :  $4\text{NH}_{3(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{N}_{2(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ ;  $4\text{NH}_{3(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} = 4\text{N}_{2(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ ;
12. Теплота растворения безводного хлорида стронция равна – 47,70 кДж, а теплота растворения кристаллогидрата  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  равна 30,96 кДж. Вычислите теплоту гидратации  $\text{SrCl}_2$ .
13. Рассчитайте  $\Delta G_{298}$  реакции:  $\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CaCO}_{3(\text{к})}$  и сделайте вывод о возможности ее протекания.
14. Определите  $\Delta H^0_{298}$  процесса термического разложения кальция  $\text{CaCO}_3$  массой 0,5 кг.
15. Определите  $\Delta H^0_{298}$  процесса окисления  $\text{SO}_2$  массой 6,4 г кислородом при условии, что реакция окисления прошла полностью.
16. Карбид (ацетиленид) кальция  $\text{CaC}_2$  получают нагреванием  $\text{CaO}$  с углем в электропечах:  $[\text{CaO}] + 3[\text{C}] = \{\text{CaC}_2\} + (\text{CO})$

- $\Delta H_{298}^0$  реакции составляет 462 кДж. Определите  $\Delta H_{f, 298}^0$  [ $\text{CaC}_2$ ], используя данные таблицы.
- Вычислите  $\Delta H_{298}^0$  реакции термического разложения карбоната магния массой 10 кг.
  - Определите  $\Delta H_{298}^0$  реакции  $[\text{CaCO}_3] + (\text{CO}_2) + \{\text{H}_2\text{O}\} = \{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2\}$ , если известно, что масса карбоната кальция, вступившего в нее, составляет 35 г.
  - Сколько теплоты выделится при сжигании 38 г сероуглерода  $\text{CS}_2$ , если его теплота образования  $\Delta H_{f, 298}^0 = 62,7$  кДж/моль?
  - Исходя из реакции  $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = 2\text{MgO} + \text{Si}$ ;  $\Delta H_{298}^0 = -372$  кДж вычислить  $\Delta H_{f, 298}^0(\text{SiO}_2)$ , приняв  $\Delta H_{f, 298}^0(\text{MgO}) = -611$  кДж/моль.
  - Вычислить  $\Delta H_{f, 298}^0(\text{C}_3\text{H}_8)$ , если известно, что при сгорании 11 г пропана выделилось 552 кДж теплоты.
  - При сгорании 1 л ацетилена (н.у.) выделяется 58,2 кДж. Вычислить  $\Delta H_{f, 298}^0(\text{C}_2\text{H}_2)$ .
  - Теплоты образования  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$  в стандартных условиях соответственно равны -36 и 25,9 кДж/моль. Вычислить их теплоты образования из  $\text{Br}_2(\text{г})$  и  $\text{I}_2(\text{г})$ , принимая  $\text{Br}_2(\text{ж}) = \text{Br}_2(\text{г})$ ;  $\Delta H^0 = 31,0$  кДж/моль и  $\text{I}_2(\text{т}) = \text{I}_2(\text{г})$ ;  $\Delta H^0 = 62,2$  кДж/моль.
  - Вычислите  $\Delta H_{298}^0$  образования  $\text{MgCO}_3$ , пользуясь следующими данными:
  - $\text{C}(\text{графит}) + \text{O}_2(\text{газ}) = \text{CO}_2(\text{газ})$ ,  $\Delta H_{298}^0 = -393,5$  кДж;  
 $2\text{Mg}(\text{тв.}) + \text{O}_2(\text{газ}) = 2\text{MgO}(\text{тв.})$ ,  $\Delta H_{298}^0 = -1203,6$  кДж;  
 $\text{MgO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{газ}) = \text{MgCO}_3(\text{тв.})$ ,  $\Delta H_{298}^0 = -117,7$  кДж.
  - Вычислите, при какой температуре начнется диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению:  $\text{PCl}_5(\text{газ}) = \text{PCl}_3(\text{газ}) + \text{Cl}_2(\text{газ})$ .  $\Delta H^0 = +92,59$  кДж/моль.
  - $\Delta H_{298}^0$  сгорания бензола  $\text{C}_6\text{H}_6$  ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$  равны -3270 и -1302 кДж/моль соответственно. Определите  $\Delta H_{\text{пр}}^0$  превращения ацетилена в бензол:  $3\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6$ .
  - На основании стандартных теплот образования  $\Delta H_{298}^0$  и абсолютных стандартных энтропий  $\Delta S_{298}^0$  соответствующих веществ вычислите  $\Delta G_{298}^0$  реакции, протекающей по уравнению:  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{газ}) + 3\text{O}_2(\text{газ}) = 2\text{CO}_2(\text{газ}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ . Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

29. Определите количество энергии, выделяющееся при гашении 11,2 т CaO, если известно, что тепловой эффект ( $\Delta H$ ) этой реакции равен 62,7 кДж.
30. Образование сероводорода из простых веществ протекает по уравнению:  $H_2$  (газ) +  $S_{\text{ромб}}$  =  $H_2S$ (газ).  $\Delta H^\circ_{298} = -20,15$  кДж. Исходя из значений  $S^\circ_{298}$  соответствующих веществ, определите  $\Delta S^\circ_{298}$  и  $\Delta G^\circ_{298}$  для этой реакции. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?
31. При восстановлении 12,7 г оксида меди (II) углеродом (с образованием  $CO$ ) поглощается 8,24 кДж. Определите  $\Delta H^\circ_{298}$  образования  $CuO$  (тв.).
32. Пользуясь данными таблиц, установите, какие из реакций возможны в стандартных условиях: а)  $N_2$ (газ) +  $\frac{1}{2} O_2$ (газ) =  $N_2O$ (газ); б)  $4HCl$ (газ) +  $O_2$  (газ) =  $2Cl_2$  (газ) +  $2H_2O$ (ж).
33. При какой температуре наступит равновесие в системе:  $CO$ (газ) +  $2H_2$ (газ)  $\rightarrow$   $CH_3OH$ (жид);  $\Delta H^\circ_{298} = -128,05$  кДж?
34. Рассчитайте значения  $\Delta G^\circ_{298}$  следующих реакций и установите, в каком направлении они будут протекать самопроизвольно в стандартных условиях:
35. а)  $Pb$ (тв) +  $CuO$ (тв) =  $PbO$ (тв) +  $Cu$ (тв); б)  $NiO$ (тв) +  $Pb$ (тв) =  $Ni$ (тв.) +  $PbO$ (тв); в)  $Fe_2O_3$  (тв ) +  $3CO$ (газ) =  $2Fe$ (тв ) +  $3CO_2$  (газ) .
36. Исходя из теплового эффекта реакции:
37.  $3CaO_{(k)} + P_2O_{5(k)} = Ca_3(PO_4)_{2(k)}$ ;  $\Delta H^0 = -739$  кДж. Определите  $\Delta H^\circ_{298}$  образования ортофосфата кальция.
38. Восстановление  $Fe_3O_4$  оксидом углерода идет по уравнению:  $Fe_3O_{4(k)} + CO_{(r)} = 3FeO_{(k)} + CO_{2(r)}$ . Вычислите  $\Delta G^\circ_{298}$  и сделайте вывод возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях.
39. Вычислите  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  и  $\Delta G^\circ$  реакции, протекающей по уравнению:  $TiO_{2(k)} + 2C_{(k)} = Ti_{(k)} + 2CO_{(r)}$  Возможна ли данная реакция при стандартных условиях?
40. Тепловой эффект какой реакции равен стандартной теплоте образования NO? Вычислите энтальпию образования NO исходя из следующих термодинамических уравнений:  $4NH_{3(r)} +$



41. При сгорании 11,5 г жидкого этилового спирта выделилось 308,71 кДж теплоты. Написать термохимическое уравнение реакции в результате которой образуется диоксид углерода. Вычислить теплоту образования  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$ .

42. Вычислите стандартную энтальпию образования этана исходя из следующих термохимических уравнений:



### Тема №8.

#### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.

#### ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И СПОСОБЫ ЕГО СМЕЩЕНИЯ.

*Химическая кинетика* – раздел химии, изучающий скорость химических реакций и механизм их протекания. Химическая кинетика объясняет множество процессов, происходящих в живой клетке, жизнедеятельность которой невозможно без согласования скоростей различных биохимических реакций с помощью биологических катализаторов – ингибиторов.

#### Основные понятия и определения

Скорость химической реакции, (V)	- изменение количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства
Гомогенные реакции	- реакции, протекающие в однородной среде (одной фазе)
Гетерогенные реакции	- реакции, протекающие на границе раздела фаз
Факторы, определяющие скорость реакции	- природа реагентов, их концентрации, температура, наличие катализаторов, давление (для газов)
Механизм химической реакции	- последовательность всех элементарных стадий

Кинетическое уравнение	- выражение зависимости скорости реакции от концентрации реагентов уравнение реакции: $\text{H}_2(\text{r}) + \text{I}_2(\text{r}) = 2\text{HI}(\text{r})$ кинетическое уравнение реакции: $V = k C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}$
Константа скорости (k)	- скорость реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л
Факторы, определяющие константу скорости	- природа реагентов, температура
Катализ	- изменение скорости химической реакции под воздействием веществ, количество и природа которых после завершения реакции остаются неизменными
Катализатор	- нерасходуемый реагент, увеличивающий скорость реакции
Ингибитор	- вещество, препятствующее протеканию реакции
Энергия активации	- минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы реакция стала возможной
Порядок реакции, (n)	- сумма показателей степеней в кинетическом уравнении реакции. Для реакции $\text{H}_2(\text{r}) + \text{I}_2(\text{r}) = 2\text{HI}(\text{r})$ , кинетическое уравнение: $V = k C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}$ , Порядок реакции: $n=1+1=2$
Молекулярность реакции	- число частиц, участвующих в элементарном химическом акте
Необратимые химические реакции	- реакции, в результате которых исходные вещества полностью превращаются в продукты
Обратимые химические реакции	- реакции идущие одновременно в двух противоположных направлениях
Химическое равновесие	- динамическое состояние системы. При котором скорость прямой и обратной реакции равны
Равновесные кон-	- концентрации реагирующих веществ,

центрации, [С]	установившиеся к моменту наступления равновесия
----------------	---

**Пример 1.** Как изменится скорость реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ , если уменьшить объем газовой смеси в 2 раза?

*Решение.* Обозначим концентрации NO и  $\text{O}_2$  до изменения объема соответственно как  $a$  и  $b$ . При этих условиях  $V = ka^2b$ .

В результате уменьшения объема в два раза концентрация NO и  $\text{O}_2$  увеличится в 2 раза, а скорость станет равной:

$$V = k(2a)^2 2b = 8ka^2b. \text{ Скорость увеличится в 8 раз.}$$

**Пример 2.** Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от  $30^\circ\text{C}$  до  $70^\circ\text{C}$ , если температурный коэффициент равен двум.

*Решение.* Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим уравнением Вант-Гоффа по формуле:

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

Следовательно, скорость реакции  $V_{t_2}$  при температуре  $70^\circ\text{C}$  больше скорости реакции  $V_{t_1}$  при температуре  $30^\circ\text{C}$  в 16 раз.

### **Контрольные задания.**

1. Исходные концентрации азота и водорода составляют, соответственно, 1,5 и 2,5 моль/л. Рассчитайте их концентрации в момент, когда концентрация аммиака составила 0,5 моль/л.
2. Рассчитайте, как изменится скорость прямой реакции
3.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \downarrow + \text{S} \downarrow$  при разбавлении реагирующей смеси в 4 раза.
4. Рассчитайте, как изменится скорость прямой реакции  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$  при увеличении давления в 2 раза.
5. Напишите уравнение константы равновесия ( $K_p$ ) гомогенной реакции

6.  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ . Рассчитайте, как изменится скорость реакции при увеличении концентрации в 3 раза.
7. Рассчитайте, как изменится скорость гомогенной газовой реакции при повышении температуры на  $60^\circ C$ , если температурный коэффициент реакции равен двум.
8. Укажите смещения равновесия реакций:
9.  $PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \quad \Delta H^0 = 129,70 \text{ кДж}$
10.  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \quad \Delta H^0 = -17 \text{ кДж}$
11. А) при повышении температуры,
12. Б) при повышении давления.
13. В замкнутом сосуде протекает обратимый процесс:
14.  $PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$ . Исходная концентрация  $PCl_5$  равнялась 2,4 моль/л. Равновесие установилось после диссоциации 33,3% хлорида фосфора (V). Вычислите константу равновесия.
15. Рассчитайте, как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если реагирующую смесь охладить с  $70^\circ C$  до  $20^\circ C$ . Температурный коэффициент реакции равен 2.
16. Определите как изменится скорость прямой реакции  $2CO + O_2 = 2CO_2$ , если общее давление в системе увеличить в 4 раза.
17. Укажите условия, при которых равновесие реакции  $4HCl_{(г)} + O_2 \rightleftharpoons 2Cl_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)}$   $\Delta H^0_{298} = -202,4 \text{ кДж}$ .
18. Во сколько раз следует увеличить концентрацию вещества  $B_2$  в системе  $2A_2(г) + B_2(г) = 2A_2B(г)$ , чтобы при уменьшении концентрации вещества  $A$  в 4 раза скорость прямой реакции не изменилась?
19. Во сколько раз возрастет скорость химической реакции между газообразными веществами, реагирующими по уравнению  $A + B \rightarrow C$ , если увеличить давление в 2 раза?
20. Во сколько раз возрастет скорость химической реакции между газообразными веществами  $2A + 3B \rightarrow C$ , если увеличить давление в 3 раза?
21. На сколько градусов следует повысить температуру системы, чтобы скорость протекающей в ней реакции возросла в 30 раз ( $\gamma = 2,5$ )?

22. На сколько градусов надо увеличить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 27 раз? Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.
23. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 30 градусов скорость реакции возрастает в 15,6 раза?
24. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 2,3. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции, если повысить температуру на 25 градусов?
25. Во сколько раз изменится скорость реакции  $2A + B \rightarrow A_2B$ , если концентрацию вещества [A] увеличить в два раза, а концентрацию вещества [B] уменьшить в два раза?
26. Во сколько раз следует увеличить концентрацию водорода в системе  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ , чтобы скорость реакции возросла в 125 раз?
27. Как изменится скорость реакции  $3A + 2B \rightarrow A_2B_3$ , если концентрацию [A] увеличить в три раза, а концентрацию [B] уменьшить в два раза?
28. Чему равен температурный коэффициент скорости химической реакции, если при увеличении температуры со 100 до 150 °C скорость реакции возрастает в 243 раза?
29. Во сколько раз следует увеличить концентрацию йода в системе  $I_2 + H_2 = 2HI$ , чтобы скорость реакции возросла в 8 раз?
30. Как изменится скорость реакции  $3A \rightarrow A + 2B$ , если концентрацию [A] увеличить в три раза?
31. В системе  $CO + Cl_2 = COCl_2$  концентрацию CO увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию  $Cl_2$  – от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возросла скорость реакции?
32. Во сколько раз следует увеличить концентрацию оксида углерода в системе  $2CO = CO_2 + C$ , чтобы скорость реакции возросла в 6 раз?
33. Во сколько раз следует увеличить концентрацию хлора в системе  $Cl_2 + H_2 = 2HCl$ , чтобы скорость реакции возросла в 4 раза?
34. При повышении температуры на 50° скорость реакции возросла в 1024 раза. Вычислите коэффициент  $\gamma$ .

35. Окисление серы и ее диоксида протекает по уравнениям: а)  $S_{(к)} + O_2 = SO_{2(к)}$ ;  $2SO_{2(г)} + O_2 = 2SO_{3(г)}$ . Как изменяется скорость этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в четыре раза?
36. Рассчитайте, во сколько раз изменится скорость реакции:  $2SO_{2(г)} + O_2 = 2SO_{3(г)}$ , если концентрации всех исходных веществ увеличить в 3 раза.
37. Как изменится скорость реакции:  $2H_2S_{(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(г)} + 2SO_{2(г)}$  если: а) увеличить объем системы в 2 раза; б) повысить концентрацию  $H_2S$  в 3 раза?
38. Как изменится скорость реакции:  $4HCl_{(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(г)} + 2Cl_{2(г)}$ , если а) уменьшить давление в системе в 2 раза; б) повысить концентрацию  $O_2$  в 4 раза?
39. Как изменится скорость реакции:  $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2NO_{2(г)}$ , если: а) увеличить давление в системе в 3 раза; б) уменьшить объем системы в 3 раза?
40. Во сколько раз изменится скорость реакции:  $C_{(т)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$ , если уменьшить давление в 4 раза?

## СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Химическое равновесие устанавливается при определенном значении трех параметров:

- Концентрации реагирующих веществ;
- Температуры;
- Давления (для газов).

Изменение одного из этих параметров определяет характер внешнего воздействия на систему и приводит к смещению равновесия. Равновесие смещается вправо или влево и зависит от того, равновесные концентрации, каких веществ увеличились – продуктов реакции или исходных веществ.

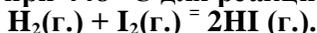
Направления смещения равновесия определяется принципом Ле Шателье, согласно которому, если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то в системе возникает противодействие, то есть ускоряется реакция, которая уменьшает внешнее воздействие, и равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции.

## Влияние изменений условий на положение химического равновесия

Изменение условий реакции системы, находящейся в химическом равновесии		Изменение скоростей прямой и обратной реакции	Направления смещения равновесия
Температура	повышается	Возрастает скорость эндотермической реакции	В сторону эндотермической реакции: ( $\Delta H > 0, Q < 0$ );
	понижается	Понижается скорость эндотермической реакции	В сторону экзотермической реакции: ( $\Delta H < 0, Q > 0$ );
Давление	повышается	Возрастает скорость реакции, протекающей с уменьшением объема	В сторону уменьшения объема системы, т.е в сторону образования меньшего числа газов.
	понижается	Понижается скорость реакции, протекающей с уменьшением объема	В сторону увеличения объема системы, т.е в сторону образования большего числа газов
Концентрация	повышается	Возрастает скорость реакции, по которой водимое вещество расходуется	В сторону реакции, по которой водимое вещество расходуется
	понижается	Возрастает скорость реакции, протекающей с образованием вещества, концентрация которого понижается	В сторону образования вещества, концентрация которого уменьшается
Введение катализатора		Скорость прямой и обратной реакций изменяются одина-	Равновесие не смещается

	КОВО	
--	------	--

**Пример 1.** Смесь, состоящую из  $5,00 \times 10^{-3}$  моля  $H_2$  и  $1,00 \times 10^{-2}$  моля  $I_2$ , поместили в сосуд объемом 5 литров при температуре  $448^\circ C$  и выждали, пока не установилось равновесие. Анализ равновесной смеси показал, что концентрация  $HI$  составляет  $1,87 \times 10^{-3}$  М. Вычислите константу равновесия при  $448^\circ C$  для реакции



*Решение.* Вычислим начальные концентрации  $H_2$  и  $I_2$ :

$$[H_2] = 5,00 \times 10^{-3} \text{ моля} : 5,00 \text{ л} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ М};$$

$$[I_2] = 1,00 \times 10^{-3} \text{ моля} : 5,00 \text{ л} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ М}.$$

По начальным и равновесным концентрациям можно вычислить равновесные концентрации водорода и йода. В ходе реакции концентрация  $HI$  изменилась от 0 до  $1,87 \times 10^{-3}$  М. Согласно уравнению, из каждого моля  $H_2$  образуется 2 моля  $HI$ . Следовательно, израсходованное количество  $H_2$ :

$$1 \text{ моль } H_2$$

$$2 \text{ моля } HI$$

$$x \text{ моль } H_2$$

$$1,87 \times 10^3 \text{ моля } HI$$

$$x = 1,87 \times 10^{-3} : 2 = 0,935 \times 10^{-3} \text{ моль/л } H_2.$$

Равновесная концентрация равна разности между его начальной концентрацией и израсходованным количеством.

$$[H_2] = 1,00 \times 10^{-3} - 0,935 \times 10^{-3} = 0,065 \times 10^{-3} \text{ М}.$$

На основании аналогичных рассуждений найдем равновесную концентрацию  $I_2$ :

$$[I_2] = 2,00 \times 10^{-3} - 0,935 \times 10^{-3} = 0,065 \times 10^{-3} \text{ М}.$$

При вычислении удобнее составлять таблицу.

	$H_2$	$I_2$	$2HI$
Исходные концентрации	$1,00 \times 10^{-3}$ М	$2,00 \times 10^{-3}$ М	0 М
Изменение концентрации	$-0,935 \times 10^{-3}$ М	$-0,935 \times 10^{-3}$ М	$1,87 \times 10^{-3}$ М
<b>Равновесная</b>	$0,065 \times 10^{-3}$ М	$1,065 \times 10^{-3}$ М	$1,87 \times 10^{-3}$ М

$$K_c = [\text{HI}]^2/[\text{H}_2][\text{I}_2] = (1,67 \cdot 10^{-3})^2 / (0,065) \cdot 10^{-3} \cdot 1,065 \cdot 10^{-3} = 50,5. \text{ Ответ: константа равновесия при } 448 \text{ }^\circ\text{C равна } 50,5.$$

**Пример 2.** В сосуде объемом 1 л находится 0,5 моля HI при 448 °С. Значение константы равновесия  $K_c$  реакции  $\text{H}_2(\text{газ}) + \text{I}_2(\text{газ}) = 2\text{HI}(\text{газ})$  при данной температуре 50,5. Каковы концентрации водорода, йода и йодистого водорода при равновесных условиях?

*Решение.* Составим таблицу.

	$\text{H}_2$	$\text{I}_2$	$2\text{HI}$
Исходные концентрации, М	0	0	0,5
Изменение концентрации, М	$x/2$	$x/2$	-x
Равновесная концентрация, М	$x/2$	$x/2$	(0,5 - x)

Подставим равновесные концентрации в выражение для константы равновесия

$$K_c = [\text{HI}]^2/[\text{H}_2][\text{I}_2] = (0,5 - x)^2 / x/2 \cdot x/2 = 50,5.$$

После проведенных преобразований получим:

$$(0,5 - x) : x/2 = \sqrt{50,5} = 7,11;$$

$$\text{найдем } x : 0,5 - x = x/2 \cdot 7,11 ; 0,5 - x = 3,56x; 0,5 = x + 3,56x = 4,56x; x = 0,5 : 4,56 = 0,11.$$

Таким образом, равновесная концентрация  $[\text{H}_2] = x/2 = 0,11 \text{ М} : 2 = 0,055 \text{ М}.$

### Химическое равновесие

1. Определите равновесную концентрацию оксида азота (II) в реакции  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{NOCl}$ , если константа равновесия  $K_c$  равна 2, а равновесные концентрации  $\text{NOCl}$  и  $\text{Cl}_2$  равны 0,4 моль/л.
2. Исходные концентрации оксида углерода (II) и паров воды равны и составляют 0,03 моль/л. Вычислить равновесные концентрации  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$  в системе  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , если равновесная концентрация  $\text{CO}_2$  оказалась равной 0,01 моль/л. Вычислить константу равновесия.
3. Константа равновесия  $K_c$  процесса  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$  равна 0,2. Начальные концентрации  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  составили 0,4; 0,1

и 0,2 моль/л соответственно. Определите равновесные концентрации реагентов.

4. В растворе установилось равновесие:  $3A + 2B \leftrightarrow C$ . Исходная концентрация А равна 0,1 моль/л. Равновесная концентрация С равна 0,02 моль/л. Определите количество вещества А (в процентах), не прореагировавшего к моменту установления равновесия.
5. В сосуде смешали 4,4 г  $CO_2$  и 0,4 г  $H_2$ . Смесь нагрели. В системе установилось равновесие:  $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ . К моменту установления прореагировало 25% водорода. Определите выход (в процентах)  $CO$ .
6. При некоторой температуре равновесные концентрации в системе  $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$  составляли соответственно  $[SO_2] = 0,04$  моль/л,  $[O_2] = 0,06$  моль/л,  $[SO_3] = 0,02$  моль/л. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации оксида серы (IV) и кислорода.
7. Определить равновесную концентрацию водорода в системе  $2HI \leftrightarrow H_2 + I_2$ , если исходная концентрация HI составляла 0,05 моль/л, а константа равновесия  $K = 0,02$ .
8. Из двух молей  $CO$  и двух молей  $Cl_2$  образовалось при некоторой температуре 0,45 моля  $COCl_2$ . Вычислить константу равновесия системы  $CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$ .
9. После смешивания газов А и В в системе  $A(г) + B(г) \leftrightarrow C(г) + D(г)$  устанавливается равновесие при следующих концентрациях:  $[B] = 0,05$  моль/л;  $[C] = 0,02$  моль/л. Константа равновесия реакции равна  $4 \cdot 10^{-2}$ . Найти исходные концентрации веществ А и В.
10. В каком направлении сместятся равновесия  $2CO(г) + O_2(г) \leftrightarrow 2CO_2(г)$ ;  $\Delta H^0 = -566$  кДж;  $N_2(г) + O_2(г) \leftrightarrow 2NO(г)$ ;  $\Delta H^0 = 180$  кДж а) при понижении температуры? б) при повышении давления?
11. Как повлияет на равновесие следующих реакций  $2H_2(г) + O_2(г) \leftrightarrow 2H_2O(г)$   $\Delta H^0 = -483,6$  кДж;  $CaCO_3(к) \leftrightarrow CaO(к) + CO_2(г)$ ;  $\Delta H^0 = 179$  кДж
12. Исходные концентрации оксида азота (II) и хлора в системе  $2NO + Cl_2 \leftrightarrow 2NOCl$  составляют соответственно 0,5 моль/л и 0,2 моль/л. Вычислить константу равновесия, если к момен-

ту наступления равновесия прореагировало 20 % оксида азота (II).

13. В каком направлении произойдет смещение равновесия при повышении давления в системах: а)  $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ ; б)  $4\text{HCl} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$ ; в)  $\text{H}_2 + \text{S}_{\text{тв.}} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}$
14. Через некоторое время после начала реакции  $2\text{A} + 3\text{B} \leftrightarrow 2\text{C} + \text{D}$  концентрации веществ составляли:  $[\text{A}] = 0,03$  моль/л;  $[\text{B}] = 0,01$  моль/л;  $[\text{C}] = 0,008$  моль/л. Каковы исходные концентрации веществ А и В?
15. Равновесие в системе  $\text{H}_2$  (газ) +  $\text{I}_2$  (газ)  $\leftrightarrow 2\text{HI}$ (газ) установилось при концентрациях:  $[\text{H}_2]_{\text{равн}} = 0,025$  моль/л;  $[\text{I}_2]_{\text{равн}} = 0,005$  моль/л и  $[\text{HI}]_{\text{равн}} = 0,09$  моль/л. Определите исходные концентрации йода и водорода.
16. Константа равновесия гомогенной системы  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$  при некоторой температуре равна 0,1. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 и 0,08 моль/л. Вычислите равновесную и исходную концентрации азота.
17. Через некоторое время после начала реакции  $3\text{A} + \text{B} \leftrightarrow 2\text{C} + \text{D}$  концентрации веществ составляли:  $[\text{A}] = 0,03$  моль/л;  $[\text{B}] = 0,01$  моль/л;  $[\text{C}] = 0,008$  моль/л. Каковы исходные концентрации веществ А и В?
18. Равновесие в системе  $\text{Cl}_2$  (газ) +  $\text{H}_2$  (газ)  $\leftrightarrow 2\text{HCl}$ (газ) установилось при концентрациях:  $[\text{H}_2]_{\text{равн}} = 0,005$  моль/л;  $[\text{Cl}_2]_{\text{равн}} = 0,01$  моль/л и  $[\text{HCl}]_{\text{равн}} = 0,03$  моль/л. Определите исходные концентрации хлора и водорода.
19. Константа равновесия реакции:  $\text{FeO}(\text{тв}) + \text{CO}(\text{газ}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{газ})$  при некоторой температуре равна 0,5. Найдите равновесные концентрации  $[\text{CO}]_{\text{равн}}$  и  $[\text{CO}_2]_{\text{равн}}$ , если их исходные концентрации составляли  $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 0,05$  моль/л;  $[\text{CO}_2]_{\text{исх}} = 0,01$  моль/л.
20. В системе установилось равновесие:  $2\text{CO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}_2$ . Количество  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  в системе равны 1, 2 и 3 моль соответственно. Определите исходные количества  $\text{CO}_2$  и кислорода.
21. Через некоторое время после начала реакции  $\text{A} + 3\text{B} \leftrightarrow \text{C} + \text{D}$  концентрации веществ составляли:  $[\text{A}] = 0,003$  моль/л;  $[\text{B}]$

= 0,02 моль/л; [С] = 0,009 моль/л. Каковы исходные концентрации веществ А и В?

22. Найдите константу равновесия реакции  $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$ , если исходная концентрация  $N_2O_4$  составляла 0,08 моль/л, и к моменту наступления равновесия продиссоциировало 50 %  $N_2O_4$ .
23. В системе установилось равновесие:  $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$ . Количества  $NO$ ,  $O_2$ ,  $NO_2$  в системе равны 2, 1,5 и 2,5 моль соответственно. Определите исходные количества оксида азота (II) и кислорода.
24. При состоянии равновесия в системе:  $N_{2(r)} + 3H_{2(r)} \leftrightarrow 2NH_{3(r)}$   
 $\Delta H^0 = -92,4$  кДж концентрации участвующих веществ равны:  $[N_2] = 4$  моль/л;  $[H_2] = 9$  моль/л;  $[NH_3] = 4$  моль/л. Определить исходные концентрации  $H_2$  и  $N_2$

### Тема №9.

#### ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ.

#### СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ.

Многие химические реакции, в том числе и жизненно важные, протекают в жидких растворах. Растворами являются важнейшие физиологические жидкости – кровь, лимфа и т.п. Многие фармацевтические препараты используются в виде растворов заданных концентраций, для приготовления которых необходимо проводить соответствующие расчеты.

#### Основные понятия и определения

Раствор	- термодинамически устойчивая гомогенная система переменного состава, образованная двумя или несколькими веществами и продуктами их взаимодействия
Растворимость	- свойство вещества растворяться в воде или

	другом растворителе
Коэффициент растворимости	- массу вещества (г), которую можно растворить в 100 г растворителя при данной температуре
Концентрация	- содержание растворенного вещества а определенном массовом или объемном количестве раствора или растворителя
Насыщенный раствор	- раствор, который находится в динамическом равновесии с избытком растворяемого вещества

### Способы выражения концентраций

Способы выражения содержания вещества в растворе	Обозначение	Определение	Формула расчета	Единицы измерения
Массовая доля	$\omega$	Масса растворенного вещества в 100 г раствора	$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} \cdot 100$	%
Молярная концентрация	$C_M$	Количество растворенного вещества в 1 л раствора	$C_M = \frac{m_{в-ва}}{M \cdot V}$	моль/л
Моляльная концентрация	$C_m$	Количество растворенного вещества в 1 кг растворителя	$C_m = \frac{m_{в-ва}}{M \cdot m_{р-ля}}$	моль/кг
Молярная концентрация эквивалента ( нормальная концентрация)	$C_N$	Количество моль эквивалентов в 1 л раствора	$C_N = \frac{m_{в-ва}}{Э_m \cdot V}$	моль/л

ция)				
Титр	T	Масса растворенного вещества в 1 мл раствора	$T = \frac{m_{в-ва}}{V}$	г/мл

### Формулы перехода от одних выражений концентраций к другим

Концентрация	$\omega$	$C_M$	$C_N$
$\omega$	$\omega$	$\frac{C_M \cdot M}{10 \cdot \rho}$	$\frac{C_N \cdot \text{Эт}}{10 \cdot \rho}$
$C_M$	$\frac{10 \cdot \omega \cdot \rho}{M}$	$C_M$	$\frac{C_N \cdot \text{Эт}}{M}$
$C_N$	$\frac{10 \cdot \omega \cdot \rho}{\text{Эт}}$	$\frac{C_M \cdot M}{\text{Эт}}$	$C_N$
T	$\frac{\omega \cdot \rho}{100}$	$\frac{C_M \cdot M}{1000}$	$\frac{C_N \cdot \text{Эт}}{1000}$

### Контрольные задания.

1. К 300 мл раствора азотной кислоты с массовой долей 40% ( $\rho = 1,25$  г/мл) добавили 125 мл воды. Рассчитайте массовую долю азотной кислоты в полученном растворе.
2. Определите массу сульфата натрия, необходимую для приготовления 2,5 л раствора с массовой долей 8% и плотность 1,075 г/мл.
3. Вычислите объем раствора гидроксида натрия с массовой долей 30% ( $\rho = 1,33$  г/мл), необходимый для приготовления 250 мл раствора с массовой долей гидроксида натрия 14% ( $\rho = 1,15$  г/мл).
4. Нашатырный спирт содержит 10% аммиака. Рассчитайте объем газа (н.у), который потребуется для получения 1000 мл нашатырного спирта ( $\rho = 0,96$  г/мл).

5. В воде массой 128 г растворили 40 мл метилового спирта, плотность которого равна 0,8 г/мл. Определите молярную концентрацию полученного раствора, если его плотность равна 0,97 г/мл.
6. Вычислите объём раствора с массовой долей карбоната натрия 15% ( $\rho = 1,16$  г/мл), необходимый для приготовления 120 мл 0,45 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
7. Рассчитайте объём 6,0 М раствора хлороводородной кислоты, необходимый для приготовления 25 мл 2,5 М раствора.
8. Для нейтрализации 60 мл 0,25 н раствора кислоты потребовалось 180 мл раствора гидроксида калия. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр раствора гидроксида калия.
9. Определите массу осадка, образующегося при пропускании 280 мл (н.у) оксида углерода (IV) через 20 г раствора гидроксида бария с массовой долей 12%.
10. Рассчитайте объём раствора с массовой долей азотной кислоты 30% ( $\rho = 1,180$  г/мл), необходимый для приготовления 20 л 0,5 М раствора.
11. Вычислите объём 1,6 М раствора  $\text{HCl}$ , необходимый для нейтрализации 57,2 кристаллической соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
12. Вычислите массу карбоната натрия, необходимый для приготовления 5 л раствора с массовой долей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  8% ( $\rho = 1,075$  г/мл).
13. Рассчитайте массу карбоната натрия, необходимую для приготовления 500 мл 0,1 н раствора. Вычислите титр раствора.
14. Рассчитайте объём 0,1 н раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , приготовленного из 75 мл 0,75 н раствора.
15. Для нейтрализации 20 мл 0,1 н раствора кислоты потребовалось 8 мл раствора  $\text{NaOH}$ . Рассчитайте массу гидроксида гидроксида натрия в 1 л этого раствора.
16. Вычислите массовую долю хлороводородной кислоты в растворе, полученном при растворении 33,6 л хлороводорода (н.у) в 245,25 г воды.
17. Определите массу воды, в которой необходимо растворить 4,48 л оксида серы (IV) для получения раствора сернистой кислоты с массовой долей 4,1%.

18. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента (нормальность) раствора серной кислоты с массовой долей 59,24% и плотностью 1,49 г/мл.
19. Рассчитайте массовую долю 12,2 М раствора азотной кислоты ( $\rho = 1,35$  г/мл).
20. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и молярную концентрацию раствора с массовой долей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  10% ( $\rho = 1,102$  г/мл).
21. Вычислите массу гидроксида натрия и воды, необходимые для приготовления 2 л 10%-ного раствора  $\text{NaOH}$  ( $\rho = 1,109$  г/мл).
22. Какие массы иода и спирта необходимы для приготовления 500 г раствора с массовой долей иода 5%?
23. Смешали 100 мл 20%-ного раствора ( $\rho = 1,1$  г/мл) и 200 мл 10%-ного раствора соляной кислоты ( $\rho = 1,06$  г/мл). Вычислите массовую долю (%) и молярную концентрацию  $\text{HCl}$ .
24. Какой объем 4 н.  $\text{NaOH}$  можно приготовить из 500 мл 20%-ного раствора  $\text{NaOH}$  ( $\rho = 1,225$  г/мл)?
25. Сколько миллилитров воды надо взять для приготовления 20%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  из 40 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ?
26. Для нейтрализации 10 мл раствора щелочи потребовалось 8,7 мл 0,1 н. раствора кислоты. Определите нормальную концентрацию раствора щелочи.
27. Какой объем 0,1 н. раствора  $\text{KCl}$  потребуется для осаждения в виде  $\text{AgCl}$  всего серебра, содержащегося в 100 мл 0,05 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ ?
28. В воде массой 40 г растворили железный купорос  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  массой 3,5 г. Определите массовую долю сульфата железа (II) в полученном растворе.
29. Какая масса хлорида калия потребуется для приготовления раствора этой соли объемом 300 мл и с концентрацией 0,15М  $\text{KCl}$ ?
30. Сколько граммов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  содержится в 500 мл 0,25 н. раствора?
31. Чему равна молярность раствора соляной кислоты (плотность 1,190 г/см<sup>3</sup>), содержащей по массе 38 %  $\text{HCl}$ ?

32. Вычислите молярную, эквивалентную и моляльную концентрации 16 %-го раствора хлорида алюминия плотностью 1,149 г/см<sup>3</sup>.
33. Смешали 2 л 10 %-го (плотность 1,005 г/см<sup>3</sup>) и 4 л 24 %-го (плотность 1,140 г/см<sup>3</sup>) раствора HNO<sub>3</sub>. Чему равна процентная концентрация полученного раствора?
34. Образец технической каустической соды содержит 92 % NaOH. Сколько по весу надо взять этого образца для приготовления 10 л 2 М раствора NaOH?
35. Для осаждения в виде AgCl всего серебра, содержащегося в 100 см<sup>3</sup> раствора AgNO<sub>3</sub> потребовалось 50 см<sup>3</sup> 0,2 н раствора HCl. Какова нормальность раствора AgNO<sub>3</sub>? Какая масса AgCl выпала в осадок?
36. Имеется 80 %-ный раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (плотность 1,729 г/см<sup>3</sup>). Как из этого раствора приготовить 2 л 6 М раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>?
37. Сколько и какого вещества останется в избытке, если к 75 см<sup>3</sup> 0,3 н раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> прибавить 125 см<sup>3</sup> 0,2 н раствора KOH?
38. Из 10 кг 20 %-го раствора при охлаждении выделилось 400 г соли. Чему равна концентрация охлажденного раствора в массовых %?
39. 3,5 г технического KOH растворили в воде. Получили 500 мл 0,1 М раствора KOH. Каково процентное содержание KOH в образце?
40. Вычислите эквивалентную, молярную и моляльную концентрации 20,8 %-го раствора HNO<sub>3</sub> плотностью 1,120 г/см<sup>3</sup>. Сколько граммов кислоты содержится в 4 л этого раствора?
41. Рассчитайте массу растворенного вещества и объем растворителя, которые понадобятся для приготовления следующих растворов: 500 г 2%-го раствора MgSO<sub>4</sub>, исходя из MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O
42. Рассчитайте объем 28%-го раствора серной кислоты (плотность 1,2 г/см<sup>3</sup>), который понадобится для приготовления 500 мл 0,25М раствора.
43. Какой объем 0,1М раствора H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> можно приготовить из 75 мл 0,75н. раствора.

44. Какие объемы 36%-го раствора соляной кислоты (плотность  $1,2\text{г/см}^3$ ) и воды нужно взять для приготовления 500мл 10%-го раствора, плотность которого равна  $1,05\text{г/см}^3$ ?
45. Имеется 10%-й раствор серной кислоты (плотность  $1,07\text{г/мл}$ ). Вычислите молярность, нормальность, моляльность.

### Тема №10.

#### Коллигативные свойства растворов.

##### Основные понятия и определения

1-й закон Рауля.	- понижение давления насыщенного пара растворителя А над раствором $\Delta p_A$ пропорционально молярной доле ( мольной доли растворенного нелетучего компонента $x_B$ ) : $\Delta p_A = p_A^0 - p_A = p_A^0 * x_B$ , где $p_A^0$ , $p_A$ давления насыщенного пара растворителя над чистым растворителем и над раствором соответственно.
2-й закон Рауля	- повышение температуры кипения $T_{кип}$ и понижение температуры замерзания $T_{зам}$ раствора по сравнению с соответствующими значениями для чистого растворителя, пропорциональны моляльности раствора $C_m$ : $\Delta T_{кип} = K_э C_m$ и $\Delta T_{зам} = K_к C_m$ , где $K_э$ – эбуллиоскопическая константа; $K_к$ - криоскопическая константа растворителя.
Уравнение Вант - Гоффа	- явление самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор с большей концентрацией. $\pi = cRT$ , где $c$ – молярная концентрация раствора.
Изотонический раствор	- раствор с одинаковым осмотическим давлением.

Так, в соответствии со вторым законом Рауля: повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания

разбавленных растворов неэлектролитов пропорционально числу частиц растворенного вещества и не зависит от его природы:

$$\Delta t_{\text{зам.}} = K \cdot C_m, \quad \Delta t_{\text{кип.}} = E \cdot C_m$$

где  $\Delta t$  – понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения раствора, °С;

$K$  и  $E$  – криоскопическая и эбулиоскопическая константы соответственно;

$C_m$  – моляльная концентрация растворенного вещества, моль/кг.

Таким образом, указанные формулы позволяют определить температуры кипения и замерзания растворов неэлектролитов по их концентрации, а также находить молярную массу растворенного вещества по понижению температуры кипения или замерзания растворов.

**Пример 1. Определите температуру замерзания раствора, содержащего 54 г глюкозы  $C_6H_{12}O_6$  в 250 г воды. Криоскопическая константа воды равна 1,86.**

*Решение.* В 250 г воды содержится 54 г глюкозы, следовательно, в 1000 г ее содержание составит:  $54 \cdot 1000 / 250 = 216$  г, что составляет  $216 / 180$ , или 1,2 моля, так как молярная масса глюкозы равна 180 г/моль. Вычислим понижение температуры замерзания:

$$\Delta t_{\text{зам.}} = K \cdot C_m = 1,86 \cdot 1,2 = 2,23^\circ$$

Таким образом, раствор будет замерзать при температуре  $-2,23^\circ\text{C}$ .

### **Контрольные задания.**

#### **2-й закон Рауля**

1. На сколько градусов повысится температура кипения воды, если в 100 г воды растворить 9 г глюкозы  $C_6H_{12}O_6$ ?
2. 8 г глюкозы растворили в 180 мл воды. При какой температуре замерзнет такой раствор?
3. При растворении 0,4 г некоторого вещества в 10 г воды температура кристаллизации раствора понижается на  $1,24^\circ$ . Вычислить молекулярную массу растворенного вещества.
4. В каком количестве воды следует растворить 0,5 кг глицерина  $C_3H_8O_3$  для получения раствора с температурой кристаллизации  $-3^\circ\text{C}$ ?

5. Вычислите процентную концентрацию водного раствора метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$ , температура кристаллизации которого  $-2,79^\circ\text{C}$ . Криоскопическая константа воды  $1,86^\circ$ .
6. При какой приблизительно температуре будет кипеть 50 %-ный водный раствор  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , если эбуллиоскопическая константа воды равна  $0,52^\circ$ ?
7. Раствор, содержащий 3,04 г камфары  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  в 100 г бензола, кипит при  $+80,714^\circ\text{C}$ . Температура кипения бензола  $+80,2^\circ\text{C}$ . Вычислите эбуллиоскопическую константу бензола.
8. Температура кристаллизации раствора, содержащего 66,3 г некоторого электролита в 500 мл воды, равна  $-0,558^\circ\text{C}$ . Вычислите мольную массу растворенного вещества, если криоскопическая константа воды равна  $1,86^\circ$ .
9. Вычислите криоскопическую константу уксусной кислоты, зная, что раствор, содержащий 4,25 г антрацена  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  в 100 г уксусной кислоты, кристаллизуется при температуре  $-15,718^\circ\text{C}$ . Температура кристаллизации уксусной кислоты  $+0,65^\circ\text{C}$ .
10. Раствор, содержащий 2,7 г фенола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  в 75 г бензола, замерзает при  $+3,5^\circ$ , тогда как чистый бензол замерзает при  $5,5^\circ$ . Вычислите криоскопическую константу бензола.
11. В каком количестве воды (эбуллиоскопическая константа  $\text{H}_2\text{O}$  равна  $0,52^\circ$ ) следует растворить 23 г глицерина  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ , чтобы получить раствор с температурой кипения  $100,104^\circ$ ?
12. При какой приблизительно температуре будет кристаллизоваться 40 %-ный раствор этилового спирта  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , если криоскопическая константа воды равна  $1,86^\circ$ ?
13. Сколько граммов сахарозы  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  надо растворить в 100 г воды, чтобы:
  - а) понизить ее температуру замерзания на  $1^\circ$ ; б) повысить температуру кипения на  $1^\circ$ ?
14. Вычислите мольную массу неэлектролита, зная, что раствор, содержащий 2,25 г этого вещества в 250 г  $\text{H}_2\text{O}$ , кристаллизуется при температуре  $-0,279^\circ\text{C}$ . Криоскопическая константа воды равна  $1,86^\circ$ .

15. Вычислите температуру кипения 15%-го водного раствора пропилового спирта  $C_3H_7OH$ . Эбуллиоскопическая константа воды равна  $0,52^\circ$ .
16. Температура кипения ацетона  $56,1^\circ C$ , а его эбуллиоскопическая константа равна  $1,73$ . Вычислите температуру кипения 8%-го раствора глицерина  $C_3H_8O_3$  в ацетоне.
17. Вычислите температуру кристаллизации 2%-го раствора этилового спирта  $C_2H_5OH$ . Криоскопическая константа воды  $1,86^\circ$ .
18. При растворении  $4,86$  г серы в  $60$  г бензола температура кипения его повысилась на  $0,81^\circ$ . Сколько атомов содержит молекула серы в этом растворе? Эбуллиоскопическая константа бензола равна  $2,57^\circ$ .
19. Определите температуру замерзания раствора, содержащего мочевины  $(NH_2)_2CO$  массой  $0,625$  г в воде массой  $50$  г. Криоскопическая константа воды равна  $1,86^\circ$ .
20. Сколько граммов мочевины  $(NH_2)_2CO$  следует растворить в  $75$  г воды, чтобы температура кристаллизации получилась  $0,456$ ? Криоскопическая константа воды  $1,86^\circ$ .

### 1-й Закон Рауля. Уравнение Вант – Гоффа.

1. При  $20^\circ C$  осмотическое давление  $\pi_{осм}$  водного раствора некоторого электролита равно  $4,38 \cdot 10^5$  Па. Чему равно  $\pi_{осм}$  если раствор разбавить в три раза, а температуру повысить до  $40^\circ C$ ?
2. Осмотическое давление раствора, в  $250$  мл которого содержится  $2,3$  г растворенного неэлектролита, при  $27^\circ C$  равно  $249$  кПа. Вычислите молярную массу растворенного вещества.
3. Чему равна масса этилового спирта, содержащегося в  $1$  л раствора, если этот раствор при  $20^\circ C$  изотоничен раствору анилина  $C_6H_5NH_2$ , в  $4$  л которого содержится  $18,6$  г анилина?
4. Как изменится осмотическое давление раствора неэлектролита концентрации  $0,5$  моль/л при его нагревании от  $25^\circ C$  до  $75^\circ C$ ?

5. Будет ли изотоничны водные растворы глюкозы и этилового спирта, если их массовые доли составляют 15% для глюкозы и 5 для спирта?
6. Какова масса растворенного в 1,5 л раствора анилина  $C_6H_5NH_2$ , если осмотическое давление такого раствора при  $17^\circ C$  равно 193кПа?
7. Рассчитайте  $\pi_{осм}$  при  $20^\circ C$ : а) сахарозы  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ; б) глюкозы в  $C_6H_{12}O_6$ ; в) этилового спирта  $C_2H_5OH$ , содержащих по 72 г соответствующего вещества в 1 л раствора. В каком случае осмотическое давление будет наибольшим?
8. Найдите молярную массу неэлектролита, если при растворении 28 г вещества при  $27^\circ C$  осмотическое давление составило 700 кПа.
9. При 315 К давлении насыщенного пара над водой равно 82 кПа. Насколько понизится давление насыщенного водяного пара при указанной температуре, если в 540 г воды растворить 36 г глюкозы  $C_6H_{12}O_6$ ? Чему равно осмотическое давление такого раствора, если  $\rho=1,01 \text{ г/см}^3$ ?
10. Рассчитайте давление насыщенного пара бензолом над раствором нафталина  $C_{10}H_8$  в бензоле при  $40^\circ C$ , если в 400 г раствора содержится 128 г нафталина, а давление насыщенного пара чистого бензола при указанной температуре равно 24144,6 Па.
11. Определите осмотическое давление раствора сахарозы при  $0^\circ C$ , если при  $20^\circ C$  осмотическое давление этого раствора равно  $1,066 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

### Тема №11.

#### **РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ .ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (рН). ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ (ПР).**

Физические и химические свойства растворов, их биологическая активность обусловлены существующими равновесиями между молекулами и ионами. Направления протекания химических реакций в растворе зависит от способности реагентов диссоциировать на ионы и взаимодействовать с растворителем.

## Основные понятия и определения

Электролиты	- вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток.
Степень диссоциации ( $\alpha$ )	- отношение числа молекул, продиссоциировавших на ионы, к общему числу молекул электролита $\alpha = \frac{n}{N}$
Сильные электролиты	$\alpha > 30\%$
Средние электролиты	$3\% \leq \alpha \leq 30\%$
Слабые электролиты	$\alpha < 30\%$
Кислоты	- электролиты, диссоциирующие на ионы $H^+$ ( $H^+ \cdot 3O$ )
Основания	- электролиты, диссоциирующие с образованием $OH^-$ - ионов
Амфотерные электролиты	- электролиты, диссоциирующие и как кислоты, и как основания
Константа диссоциации ( $K_d$ )	- константа равновесия для обратимого процесса слабого электролита $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ $K_d = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$
Закон разбавления Освальда	- при разбавлении растворов слабых электролитов степень диссоциации увеличивается $\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}$
Ионная сила раствора ( $I$ )	- полусумма произведений концентраций всех ионов, присутствующих в растворе, на квадрат их заряда $I = 0,5 \sum C_i Z_i^2$

Ионное произведение воды ( $K_{H_2O}$ )	- произведение концентрации $H^+$ и $OH^-$ - ионов $K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ при $t=25^\circ C$
Водородный показатель (рН)	- отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода в растворе $pH = -\lg [H^+]$
Произведение растворимости (ПР)	- произведение концентрации ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита $ПР_{AgCl} = [Ag^+] [Cl^-]$ <span style="float: right;"><math>ПР_{Fe(OH)_2} = [Fe^{2+}] [OH^-]^2</math></span>

Вода – слабый электролит:  $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ .

В соответствии с законом действующих масс константа равновесия (константа диссоциации воды,  $K_d$ ) равна:

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

или  $K_d[H_2O] = [H^+][OH^-]$ .

При  $25^\circ C$   $K_d = 1,8 \cdot 10^{-16}$ . Поскольку вода диссоциирует крайне мало, то величину  $[H_2O]$  можно считать постоянной:  $[H_2O] = 1000/18 = 55,56$  моль/л.

Тогда:  $[H^+][OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14} = K_b$ .

Величина  $K_b$  называется ионным произведением воды.  $K_b$  – постоянная величина лишь при постоянной температуре.

Для чистой воды  $[H^+] = [OH^-]$ . Следовательно, при  $25^\circ C$ :

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_b} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Растворы, для которых  $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ , называются нейтральными;  $[H^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ ,  $[OH^-] < 1 \cdot 10^{-7}$  – кислотными;  $[H^+] < 1 \cdot 10^{-7}$ ,  $[OH^-] > 1 \cdot 10^{-7}$  – щелочными.

Десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком, называется водородным показателем и обозначается рН:  $pH = -\lg[H^+]$ .

Аналогично, гидроксильный показатель рОН:

$$pOH = -\lg[OH^-], \quad pOH + pH = 14.$$

Для нейтральных растворов  $pH = 7$  ( $pOH = 7$ ), кислотных –  $pH < 7$  ( $pOH > 7$ ), щелочных –  $pH > 7$  ( $pOH < 7$ ).

Для качественного определения реакции среды используют индикаторы – вещества, изменяющие свою окраску в зависимости от величины рН.

*Важнейшие кислотно-основные индикаторы*

Индикатор	Окраска раствора	
	щелочного	кислого
Метиловый оранжевый	желтая	оранжевая
Лакмус	синяя	красная
Фенолфталеин	малиновая	бесцветная

**Контрольные задания.**

1. Водный раствор борной кислоты с массовой долей 2% ( $\rho = 1$  г/мл) применяют наружно как антисептическое средство. Вычислите степень диссоциации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  по первой ступени, если  $K_{d1} \text{H}_3\text{BO}_3 = 5,8 \cdot 10^{-10}$
2. рН раствора слабой одноосновной кислоты равен 3. Степень диссоциации 0,01. Рассчитайте молярную концентрацию кислоты.
3. Составьте ионные и молекулярные уравнения реакций, протекающих при слиянии растворов: а) нитрата серебра и гидроксида натрия; б) хлорида хрома (III) и гидроксида натрия.
4. Составьте ионные и молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{HCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .
5. К каждому из растворов  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  добавили избыток кислоты. Составьте ионные и молекулярные уравнения реакций.
6. Составьте ионные и молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами:  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{NaOH}$ ,  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaI}$ ,  $\text{CdSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{HCl}$ .
7. Составьте ионные и молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами:  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons$ ,  $\text{FeS} + \text{HCl} \rightleftharpoons$ ,  $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons$
8. Вычислите ПР 0,001 М раствора гидроксида бария.
9. Вычислите ПР  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , если концентрация гидроксид-ионов в насыщенном растворе  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  составляет  $1,26 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

10. Напишите выражение произведения растворимости гидроксида железа (II). Рассчитайте концентрацию гидроксид – ионов в насыщенном при 250С растворе  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .  $\text{PP}_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 1,0 \cdot 10^{-15}$ .
11. Содержание хлороводородной кислоты в желудочном соке человека составляет 0,5 %. Вычислите рН желудочного сока, приняв его плотность 4 г/мл.
12. Вычислите рН 0,1 н раствора уксусной кислоты, если  $\text{Kd}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$
13. Произведение растворимости  $\text{CaF}_2$  при 20<sup>0</sup>С равно  $4,0 \cdot 10^{-11}$ . Вычислите растворимость фторида кальция в воде при этой температуре в моль/л и г/л.
14. Сформулируйте условия осаждения труднорастворимых электролитов. Определите, выпадает ли осадок при смешивании равных объемов 0,01 М растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .  $\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 6,0 \cdot 10^{-50}$ .
15. Вычислите произведение растворимости карбоната стронция, если в 5 л насыщенного раствора содержится 0,05г этой соли.
16. Вычислите массу воды, которая необходима для растворения 0,5 г карбоната бария, произведения растворимости равно  $4 \cdot 10^{-10}$ .
17. Концентрация ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в насыщенном растворе  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  составляет  $2,6 \cdot 10^{-3}$  г/л. Вычислите произведение растворимости этого гидроксида.
18. Произведение растворимости хлорида и хромата серебра соответственно равны
19.  $1,8 \cdot 10^{-10}$  и  $1,1 \cdot 10^{-12}$ .
20. Учитывая величины ПР, вычислите равновесные концентрации ионов в насыщенных растворах  $\text{PbSO}_4$  и  $\text{PbS}$ . Определите, какой из ионов ( $\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{S}^{2-}$ ) является более чувствительным реактивом для аналитического определения ионов  $\text{Pb}^{2+}$ .  $\text{PP}_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$ ,  $\text{PP}_{\text{PbS}} = 1 \cdot 10^{-27}$ .
21. Напишите выражения произведения растворимости гидроксида железа(II).Вычислите концентрацию гидроксид – ионов в насыщенном растворе  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .  $\text{PP}_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 1,0 \cdot 10^{-15}$

### Ионное произведение воды

1. Вычислить рН растворов, в которых концентрации ионов  $\text{OH}^-$  (в моль/л) равны: а)  $6,5 \cdot 10^{-6}$ ; б)  $9 \cdot 10^{-9}$  в)  $1,4 \cdot 10^{-3}$ ; г)  $8,7 \cdot 10^{-8}$ .
2. Вычислите концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов в 0,01%-ном растворе гидроксида бария ( $\rho = 1$  г/мл), считая, что гидроксид диссоциирует нацело в одну ступень.
3. 20 мл 36%-ного раствора гидроксида калия ( $\rho = 1,356$  г/мл) разбавили до 500 мл водой. Определите рН образовавшегося раствора, считая, что гидроксид калия в водном растворе диссоциирует полностью.
4. Сколько граммов гидроксида калия содержится в 1 л раствора, рН которого составляет 12?
5. Определить  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  в растворе, рН которого равен 6,2.
6. Вычислите концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов, если рН раствора равен 0,3.
7. Определите рН 0,02 н раствора  $\text{KNO}_2$  ( $K_a = 4 \cdot 10^{-4}$ ).
8. 5 мл 96 %-ной серной кислоты ( $\rho = 1,84$  г/см<sup>3</sup>) разбавили водой до 5 л. Чему равен рН раствора?
9. Вычислите рН растворов, в которых концентрация ионов  $\text{H}^+$  (в моль/л) равна: а)  $2 \cdot 10^{-7}$ ; б)  $8,1 \cdot 10^{-3}$ ; в)  $2,7 \cdot 10^{-10}$ .
10. Вычислите рН растворов, в которых концентрация ионов  $\text{OH}^-$  (в моль/л) равна: а)  $4,6 \cdot 10^{-4}$ ; б)  $5 \cdot 10^{-6}$ ; в)  $9,3 \cdot 10^{-9}$ .
11. Вычислите рН растворов, в которых концентрация ионов  $\text{H}^+$  (в моль/л) равна: а)  $2,5 \cdot 10^{-7}$ ; б)  $9,1 \cdot 10^{-3}$ ; в)  $3,5 \cdot 10^{-10}$ .
12. Вычислите рН растворов, в которых концентрация ионов  $\text{OH}^-$  (в моль/л) равна: а)  $5 \cdot 10^{-4}$ ; б)  $4,5 \cdot 10^{-6}$ ; в)  $8,5 \cdot 10^{-9}$ .
13. Вычислите концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов, если рН раствора равен 2,5.
14. Сколько ионов водорода содержится в 1 мл раствора, рН которого равен 13: а)  $10^{13}$ ; б)  $60,2 \cdot 10^{13}$ ; в)  $6,02 \cdot 10^7$ ; г)  $6,02 \cdot 10^{10}$ ?
15. Определите рН раствора, в 1 л которого содержится 0,1 г  $\text{NaOH}$ . Диссоциацию щелочи считать полной.
16. Рассчитайте молярную концентрацию электролита в растворе гидроксида калия с рН=10,3.
17. Рассчитайте рН: а) 0,01М раствора азотной кислоты; б) 0,01М раствора гидроксида кальция.

18. Рассчитайте молярную концентрацию электролита в растворе серной кислоты с  $pH=2,4$ .

### Тема №12.

#### Гидролиз солей.

Гидролиз солей – частный случай весьма распространенных в природе реакций гидролиза. Процессы обменного взаимодействия между молекулами растворенного вещества и воды играют важную роль в осуществлении биохимических циклов клетки, обмена веществ в живых организмах, при получении и хранении химических соединений, в том числе и фармацевтических препаратов.

#### Основные понятия и определения

Гидролиз соли	- взаимодействие соли с водой, приводящее к образованию слабого или малорастворимого электролита и изменению $pH$ среды
Типы гидролиза: - гидролиз по аниону  - гидролиз по катиону  - гидролиз по катиону и аниону	- в растворах солей, образованных анионами слабых кислот и катионами сильных оснований ( $KCN$ ), $pH > 7$  - в растворах солей, образованных катионами слабых оснований и анионами сильных кислот ( $AlCl_3$ ), $pH < 7$  - в растворах солей, образованных анионами слабых кислот и катионами слабых оснований ( $CH_3CCNH_4$ ), значение $pH$ определяется сравнением силы образовавшихся кислоты и основа-

	ния
Степень гидролиза (h)	- отношения концентрации соли, подвергшейся гидролизу, к концентрации соли в растворе $h = \frac{C_{гидр}}{C}$
Факторы, влияющие на степень гидролиза	- природа соли, концентрация, температура
Константа гидролиза(K <sub>Г</sub> )	- отношения произведения равновесных продуктов гидролиза к равновесной концентрации гидролизующегося иона; например, для реакции гидролиза аниона слабой кислоты $A^- + H_2O \Leftrightarrow HA^- + OH^-$ $K_G = \frac{[HA][OH]}{[A]}$
Факторы, влияющие на константу гидролиза	- природа соли, температура
Закон разбавления Оствальда для случая гидролиза	$h = \sqrt{\frac{K_G}{C}}$ при разбавлении раствора соли степень ее гидролиза увеличивается

**Уравнения для расчета константы, степени гидролиза и pH растворов и гидролизующихся солей.**

Типы соли	K <sub>Г</sub>	h	pH
Соль слабой кислоты и сильного основания	$\frac{K_{H_2O}}{K_{Дкисл}}$	$\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{Дкисл} * C}}$	$7 - \frac{1}{2} \lg K_{Дкисл}$ $+ \frac{1}{2} \lg C$

Соль сильной кислоты и слабого основания	$\frac{K_{H_2O}}{K_{Доснов}}$	$\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{Досн} * C}}$	$7 + \frac{1}{2} \lg K_{Досн}$ $- \frac{1}{2} \lg C$
Соль слабой кислоты и слабого основания	$\frac{K_{H_2O}}{K_{Дкисл} * K_{Доснов}}$	$\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{Дкисл} * K_{Досн}}}$	$7 - \frac{1}{2} \lg K_{Дкисл}$ $+ \frac{1}{2} \lg K_{Досн}$

Гидролиз солей – это взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита.

Различают 3 типа гидролиза солей:

а) гидролиз по аниону. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой. Например,  $CH_3COONa$ .

Диссоциация соли (сильный электролит):



Диссоциация воды (слабый электролит):



Ацетат-ионы связывают ионы  $H^+$  с образованием молекулы слабого электролита – уксусной кислоты:

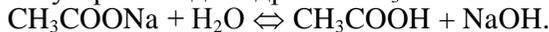


Суммируя уравнения (2), (3), получаем уравнение гидролиза соли в ионном виде:



Уравнение (4) показывает, что идет накопление гидроксид-ионов, а потому раствор приобретает щелочную реакцию.

В молекулярном виде гидролиз  $CH_3COONa$  записывается так:



Количественно реакция гидролиза характеризуется:

1) степенью гидролиза ( $h$ ) – отношением числа гидролизовавшихся молекул соли к исходному числу молекул соли;

2) константой гидролиза ( $K_h$ ).

В соответствии с законом действующих масс константа равновесия для реакции (4):

$$K = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-] \cdot [H_2O]}$$

или 
$$K[H_2O] = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

Поскольку  $[H_2O] \approx \text{const}$ , то  $K[H_2O] \approx \text{const} = K_\Gamma$ ; где  $K_\Gamma$  – константа гидролиза.

Учитывая, что  $[OH^-] = \frac{K_e}{[H^+]}$ , получаем:

$$K_\Gamma = \frac{[CH_3COOH] \cdot K_e}{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}$$

Константа диссоциации  $CH_3COOH$  ( $K_\kappa$ ):  
 $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$

$$K_\kappa = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}, \quad \text{тогда } K_\Gamma = \frac{K_e}{K_\kappa}$$

Чем больше  $K_\Gamma$ , тем сильнее соль гидролизуется.

Обозначим концентрацию соли  $CH_3COONa$  через  $C$ . Тогда  $[CH_3COONa] = [CH_3COO^-] = C$ . Степень гидролиза, согласно определению, можно записать для уравнения (4) следующим образом:

$$h = \frac{[CH_3COOH]}{C}$$

Поскольку  $[CH_3COOH] = [OH^-]$ , то  $h = \frac{[OH^-]}{C}$ .

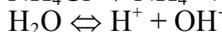
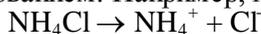
Для уравнения (4) концентрация негидролизовавшихся ионов  $[CH_3COO^-] = C - Ch$ .

Таким образом,  $K_\Gamma = \frac{Ch \cdot Ch}{C - Ch} = \frac{Ch^2}{1 - h} = \frac{K_e}{K_\kappa}$ . Так как для многих

солей величина  $h$  – величина очень малая, то  $1 - h \approx 1$  и  $Ch^2 \approx$

$K_e/K_\kappa$ . Откуда 
$$h \approx \sqrt{\frac{K_e}{C \cdot K_\kappa}};$$

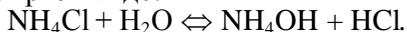
б) гидролиз по катиону. Соль образована сильной кислотой и слабым основанием. Например,  $NH_4Cl$ :



т. е.



В молекулярном виде:



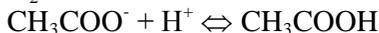
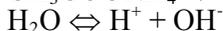
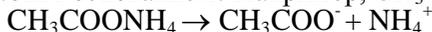
В этом случае реакция раствора кислая, т. к. происходит накопление ионов  $\text{H}^+$ . По аналогии с вышерассмотренным примером можно получить константу и степень гидролиза для такого типа гидролиза.

Для двух типов гидролиза степень гидролиза тем больше:

- 1) чем больше  $K_{\text{в}}$ , т. е. чем больше температура (т. к.  $K_{\text{в}}$  возрастает с температурой);
- 2) чем меньше  $K_{\text{к}}$  и  $K_{\text{осн}}$ , т. е. чем слабее кислота или основание, которые образуются в результате гидролиза соли;
- 3) чем меньше концентрация, т. е. чем больше разбавлен раствор.

Таким образом, чтобы усилить гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой или сильным основанием и слабой кислотой, необходимо разбавить раствор соли и нагреть его;

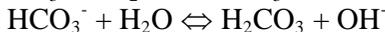
в) гидролиз по катиону и аниону. Соль образована слабой кислотой и слабым основанием. Например,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ :



т. е.  $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}.$

Степень гидролиза солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, от разбавления не зависит. В этом случае pH водных растворов солей может быть больше, равен или меньше 7: реакция раствора кислая, если  $K_{\text{к}} > K_{\text{осн}}$ ; щелочная –  $K_{\text{к}} < K_{\text{осн}}$ ; нейтральная –  $K_{\text{к}} \approx K_{\text{осн}}$ .

Гидролиз солей многоосновных кислот и многокислотных оснований протекает ступенчато в соответствии со ступенчатой диссоциацией. Например, для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



*Пример 1.* Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а)  $\text{NaCN}$ ; б)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; в)  $\text{ZnSO}_4$ . Определите реакцию среды растворов этих солей.

*Решение.* а) цианид натрия  $\text{NaCN}$  – соль слабой одноосновной кислоты  $\text{HCN}$  и сильного основания  $\text{NaOH}$ . При растворении в воде молекулы  $\text{NaCN}$  полностью диссоциируют на катионы  $\text{Na}^+$  и анионы  $\text{CN}^-$ . Катионы натрия  $\text{Na}^+$

не могут связывать анионы воды  $\text{OH}^-$ , так как  $\text{NaOH}$  – сильный электролит. А анионы  $\text{CN}^-$  связывают катионы воды  $\text{H}^+$ , образуя молекулы слабого электролита. Соль гидролизуеться по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза имеет вид:

$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HCN}$  или в молекулярной форме:  $\text{CN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{KOH} + \text{HCN}$ . В результате гидролиза появляется избыток гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$ , поэтому раствор имеет щелочную реакцию среды ( $\text{pH} > 7$ );

**б) карбонат калия – соль слабой многоосновной кислоты и сильного основания.** В этом случае анионы соли  $\text{CO}_3^{2-}$ , связывая водородные ионы воды  $\text{H}^+$ , образуют анионы кислотой соли  $\text{HCO}_3^-$ , а не молекулы  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , так как ионы  $\text{HCO}_3^-$  диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуеться по аниону. Ионно-молекулярное уравнение имеет вид:

$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$  или в молекулярной форме:  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{KOH} + \text{NaHCO}_3$ . В растворе появляется избыток ионов  $\text{OH}^-$ , поэтому раствор  $\text{K}_2\text{CO}_3$  имеет щелочную реакцию ( $\text{pH} > 7$ );

**в) сульфат цинка  $\text{ZnSO}_4$  – соль слабого многокислотного основания  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и сильной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .** В этом случае катионы  $\text{Zn}^{2+}$  связывают гидроксильные ионы воды  $\text{OH}^-$ , образуя катионы основной соли  $\text{ZnOH}^+$ . Образование молекул  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  не происходит, так как ионы  $\text{ZnOH}^+$  диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуеться по катиону.

Ионно-молекулярное уравнение гидролиза имеет вид:

$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ZnOH}^+$  или в молекулярной форме:  $2\text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{ZnOH})_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

В растворе появляется избыток ионов водорода  $\text{H}^+$ , поэтому раствор  $\text{ZnSO}_4$  имеет кислую реакцию ( $\text{pH} < 7$ ).

**Пример 2.** При смешивании растворов  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$  каждая из взятых солей гидролизуеться необратимо и до конца. Выразите этот совместный гидролиз ионно-молекулярным и молекулярным уравнениями.

*Решение.* Если в раствор гидролизующейся соли ввести ре-

агент, связывающий образующиеся при гидролизе ионы  $H^+$  или анионы  $OH^-$ , то в соответствии с принципом Ле-Шателье равновесие смещается в сторону усиления гидролиза; в результате гидролиз может протекать полностью, до образования его конечных продуктов.

При смешивании растворов солей  $Al_2(SO_4)_3$  и  $Na_2S$  происходит взаимное усиление гидролиза, так как гидролиз  $Al_2(SO_4)_3$  сопровождается накоплением в растворе ионов  $H^+$ , а гидролиз  $Na_2S$  – накоплением ионов  $OH^-$ . В результате гидролиз каждой из солей протекает необратимо до конца: сульфат алюминия гидролизуется с образованием  $Al(OH)_3$ , а сульфид натрия – с образованием газообразного  $H_2S$ .

### *Контрольные задания.*

1. Составьте ионные и молекулярные уравнения реакции гидролиза, протекающего при смешивании растворов  $K_2S$  и  $CrCl_3$ .
2. Составьте ионные и молекулярные уравнения реакции гидролиза солей:  $MnCl_2$ ,  $Na_2CO_3$ . Укажите реакцию среды в каждом растворе.
3. Объясните, почему в водном растворе  $NaHCO_3$  среда слабощелочная, а в растворе  $NaHSO_3$  – слабокислая. Ответ подтвердите соответствующими расчетами.
4. Составьте ионные и молекулярные уравнения реакции гидролиза  $NH_4Cl$  и рассчитайте  $K_f$ .  $K_d NH_4OH = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .
5. Составьте ионные и молекулярные уравнения реакции гидролиза  $CH_3COONH_4$  и рассчитайте  $K_f$ .  $K_d NH_4OH = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_d CH_3COOH = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .
6. Вычислите степень гидролиза  $ZnCl_2$  по первой ступени в 0,5 М растворе.  $K_{d2} = 1,0 \cdot 10^{-17}$ .
7.  $10^{-17}$ .
8. Составьте ионные и молекулярные уравнения реакции гидролиза  $Na_2CO_3$  и рассчитайте  $K_f$ .  $K_{d1} H_2CO_3 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{d2} H_2CO_3 = 4,7 \cdot 10^{-11}$ .
9. Составьте ионные и молекулярные уравнения реакции гидролиза  $Na_3PO_3$  и рассчитайте  $K_f$ .  $K_{d1} H_3PO_4 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{d2} H_3PO_4 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{d3} H_3PO_4 = 1,3 \cdot 10^{-12}$ .

10. Составьте ионные и молекулярные уравнения реакции гидролиза  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и рассчитайте  $K_{\text{г}}$ .  $K_{\text{д}_1} \text{H}_3\text{PO}_4 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{\text{д}_2} \text{H}_3\text{PO}_4 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{\text{д}_3} \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,3 \cdot 10^{-12}$
11. Определите степень гидролиза и pH 0,005 н раствора KCN.  $K_{\text{д}} = 4,9 \cdot 10^{-10}$ .
12. Какие из перечисленных ниже солей подвергаются гидролизу: NaCN,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы этих солей?
13. В какой цвет будет окрашен лакмус в водных растворах KCN,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?
14. Объясните, почему водные растворы нитрита натрия и карбоната лития имеют щелочную реакцию. Ответ подтвердите уравнениями реакций в ионной и молекулярной формах.
15. Какие процессы будут происходить при смешении водных растворов сульфида натрия и хлорида алюминия? Составьте уравнение реакции.
16. Какие из перечисленных ниже солей имеют pH раствора, равный pH чистой воды:  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , KCl,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ? Ответ обоснуйте.
17. Запишите в молекулярной и ионно-молекулярной формах уравнения процессов, происходящих при сливании водных растворов карбоната натрия и хлорида алюминия, сульфата хрома (III) и сульфида калия, учитывая, что гидролиз протекает до конца.
18. Изменится ли pH среды раствора хлорида цинка при кипячении?
19. Какие из перечисленных ниже солей, подвергаясь частичному гидролизу, образуют основные соли: а)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ; б)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; в)  $\text{AgNO}_3$ ; г)  $\text{AlCl}_3$ ?
20. Добавление каких из перечисленных ниже реагентов к раствору  $\text{FeCl}_3$  усилит гидролиз соли: а) HCl; б) NaOH; в)  $\text{ZnCl}_2$ ; г)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; д)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; е) Zn; ж)  $\text{H}_2\text{O}$ ?
21. Почему раствор сульфида калия окрашивается в малиновый цвет при добавлении фенолфталеина?

22. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы солей:  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NiSO}_4$ ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.
23. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы этих солей?
24. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения совместного гидролиза, происходящего при смешивании растворов  $\text{K}_2\text{S}$  и  $\text{CrCl}_3$ . Каждая из взятых солей гидролизуются необратимо до конца с образованием соответствующих оснований и кислоты.
25. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы этих солей?
26. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза тех из приведенных солей, растворы которых имеют щелочную реакцию:  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
27. Какие из приведенных солей подвергаются гидролизу:  $\text{RbCl}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы этих солей?
28. К раствору  $\text{FeCl}_3$  добавили следующие вещества: а)  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{KOH}$ ; в)  $\text{ZnCl}_2$ ; г)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В каких случаях гидролиз железа (III) хлорида усилится? Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения соответствующих солей.
29. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза тех из приведенных солей, растворы которых имеют кислую реакцию:  $\text{NaBr}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{CoCl}_2$ .
30. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ . Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы этих солей?
31. При смешивании растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  каждая из взятых солей гидролизуются необратимо до конца с образованием

соответствующих основания и кислоты. Выразите этот гидролиз ионно-молекулярным и молекулярным уравнениями.

### Тема 13.

## ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. МЕТОД ПОЛУРЕАКЦИЙ. НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ОВР.

### Основные понятия и определения

Окислитель-восстановительные реакции(ОВР)	- реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов элементов
Степень окисления	- условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что вещество состоит только из ионов
Окисление	- процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом $\text{Ca} - 2 \bar{e} = \text{Ca}^{+2}$
Восстановление	- процесс присоединения электронов атомам, молекулой или ионом $\text{N} + 3 \bar{e} = \text{N}^{-3}$
Окислитель	- атом, молекула или ион, присоединяющие электроны
Восстановитель	- атом, молекула или ион, отдающие электроны
Межмолекулярные ОВР	- реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов в разных молекулах
Внутримолекулярные ОВР	- реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов в одной и той же молекуле

Реакции диспропорционирования	- реакции, в ходе которых повышается и понижается степень окисления одного и того же элемента
-------------------------------	---

### Окислители

Окислитель	Число принятых электронов	Восстановленная форма	Условия протекания реакции
$\text{Me}^+, \text{Me}^{2+}, \text{Me}^{3+}$	1,2,3	Me	Ионы благородных металлов
$2\text{H}^+$	2	$\text{H}_2$	
$\text{HNO}_3(\text{конц})$	1	$\text{NO}_2$	При взаимодействии с малоактивными металлами (Cu, Ag) и неметаллами (C, P, S)
$2 \text{HNO}_3(\text{конц})$	8	$\text{N}_2\text{O}$	При взаимодействии с активными металлами
$\text{HNO}_3(\text{разб})$	3	NO	При взаимодействии с малоактивными металлами
$\text{HNO}_3(\text{разб})$	8	$\text{NH}_4^+$	При взаимодействии с активными металлами
$\text{NO}_3^-$	8	$\text{NH}_3$	При нагревании в щелочной среде
$\text{HNO}_2$	1	NO	В кислой среде с йодидом калия
$\text{O}_3$	2	$\text{O}_2 + \text{O}^{2-}$	В кислой среде: $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2 e^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ В нейтральной среде: $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$
$\text{H}_2\text{O}_2$	2	$2\text{O}^{2-}$	В кислой среде: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ В нейтральной и щелочной среде: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 e^- = 2\text{OH}^-$

$O_2$	4	$2O^{2-}$	В кислой среде: $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ В нейтральной и щелочной среде: $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$
$Hal_2$	2	$2Hal^-$	$Cl_2, Br_2, I_2$
$HOHal$	2	$Hal^-$	$HOCl, HOBr$ и их соли
$HalO_3^-$	6	$Hal^-$	$KClO_3, KBrO_3$ . При высокой температуре
$CaOCl_2$	2	$2Cl^-$	При взаимодействии с малоактивными металлами и неметаллами
$H_2SO_4$ (конц)	2	$SO_2$	$Mn^{2+}, Cr^{3+}$
$S_2O_8^{2-}$	2	$2SO_4^-$	
$H_2SeO_4$	2,4,8	$SeO_2, Se, Se^{2-}$	
$SeO_2$	4	$Se$	
$Cr_2O_7^{2-}$	6	$2Cr^{3+}$	В кислой среде
$Cr_2O_4^{2-}$	3	$Cr^{3+}$	В щелочной среде
$CrO_3$	3	$Cr^{3+}$	
$MnO_4^-$	5	$Mn^{2+}$	В кислой среде
$MnO_4^-$	3	$MnO_2$	В нейтральной и слабощелочной среде
$MnO_4^-$	1	$MnO_4^{2-}$	В сильнощелочной среде
$MnO_2$	2	$Mn^{2+}$	В кислой среде
$Fe^{3+}$	1	$Fe^{2+}$	
$FeO_4^{2-}$	3	$Fe^{3+}$	В кислой среде
$FeO_4^{2-}$	3	$Fe(OH)_3$	В щелочной среде
$PbO_2$	2	$Pb^{2+}$	
$BiO_3^-$	2	$Bi^{3+}$	В азотнокислой среде

### Восстановители

восстановитель	Число отданных	Окисленная форма	Условия протекания реакции
----------------	----------------	------------------	----------------------------

металлы	1,2,3	$Me^+, Me^{2+}, Me^{3+}$	В кислой и нейтральной средах металлы переходят в катионы $Zn - 2e = Zn^{2+}$ В щелочной среде амфотерные металлы образуют гидроксокомплексы $Zn + 2OH^- + 2H_2O - 2e = [Zn(OH)_4]^{2-} + H_2$
$H_2$	2	$2H^+$	
C	2	CO	При высокой температуре и недостатке кислорода
C	4	$CO_2$	При горении угля, восстановлении некоторых оксидов (CuO, PbO)
CO	2	$CO_2$	При температуре ~ 450-700 <sup>0</sup> C
$NH_3$	5	NO	В присутствии катализатора (Pt)
$2NH_3$	6	$N_2$	
$N_2H_4$	4	$N_2$	В водных растворах $N_2H_4$ восстанавливает $I_2$ до HI, соли серебра и ртути, $Cu^{2+}$ до Cu+
$HNO_2$ и нитраты	2	NO	В реакциях с сильными и средними окислителями
$H_2O_2$	2	$O_2$	
$2 NaI$	2	$NaI_2$	
2P	10	$P_2O_5$	При сгорании фосфора в избытке кислорода
2P	6	$P_2O_3$	При медленном окислении и недостатке кислорода
$[PO_3H]^{2-}$	2	$PO_4^{3-}$	В реакциях с сильными и средними окислителями
$H_2S$ и сульфиды	2	S	При действии сильных окислителей ( $KMnO_4, K_2Cr_2O_7, H_2SO_4$ (конц))
	6	$SO_2$	При обжиге
	8	$SO_4^{2-}$	В реакциях очень сильными окислителями ( $HNO_3$ , хлорная вода)
S	4	$SO_2$	В избытке кислорода В растворах кислой среде $S + 2H_2O - 4e = SO_2 + 4H^+$

	6	$\text{SO}_4^{2-}$	В кислой среде сильными окислителями $\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} - 6 e^- = \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$
	4	$\text{SO}_3^{2-}$	В щелочной среде $\text{S} + 6\text{OH}^- - 4 e^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$
$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	2	$\text{S}_4\text{O}_3^{2-}$	В реакциях со слабыми окислителями ( $\text{I}_2, \text{FeCl}_3$ )
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	2	$\text{S} + \text{SO}_4^{2-}$	При недостатке сильных окислителей ( $\text{Cl}_2, \text{z}$ )
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	8	$2\text{SO}_4^{2-}$	В избытке сильных окислителей
$\text{SO}_2$	2	$\text{SO}_4^{2-}$	В реакциях с сильными окислителями
$\text{SO}_3^{2-}$	2	$\text{SO}_4^{2-}$	В реакциях со средними окислителями
$2\text{Cr}^{3+}$	6	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	В кислой среде $2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} - 6 e^- = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$
$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$	3	$\text{CrO}_4^{2-}$	В щелочной среде $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + 2\text{OH}^- - 3 e^- = \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{Mn}^{2+}$	2	$\text{MnO}_2$	В нейтральной и слабощелочных среде
$\text{Mn}^{2+}$	4	$\text{MnO}_4^{2-}$	В сильщелочной среде
$\text{Mn}^{2+}$	5	$\text{MnO}_4^{2-}$	При сплавлении ( $\text{NaNO}_3, \text{KClO}_3$ ) В реакции с $\text{NaBiO}_3$ в азотнокислой среде
$\text{MnO}_2$	2	$\text{MnO}_4^{2-}$	При сплавлении со щелочами в присутствии окислителей
$\text{Fe}^{2+}$	1	$\text{Fe}^{3+}$	В кислой и нейтральных средах
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	1	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	При $\text{pH}=1$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	1	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Окисление кислородом воздуха
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	3	$\text{FeO}_4^{2-}$	При взаимодействии с сильными окислителями в щелочной среде

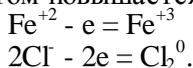
$\text{As}^{3+}$	2	$\text{AsO}_4^{3-}$	
$\text{Sn}^{2+}$	2	$\text{Sn}^{4+}$	В соляной среде $\text{Sn}^{2+} + 6\text{Cl}^- - 2e^- = [\text{SnCl}_6]^{2-}$
$[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$	2	$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	В щелочной среде $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{OH}^- - 2e^- = [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$

Окислительно-восстановительные процессы играют особую роль в жизнедеятельности клетки и биосферы, так как именно они лежат в основе клеточного биосинтеза и биоэнергетике. Источник энергии в клетке – реакции окисления углеводов и липидов кислородом воздуха, которые происходят вследствие дыхания растений и животных.

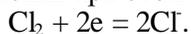
Примерами технически важных окислительно – восстановительных реакций являются процессы горения топлива, синтеза органических и неорганических соединений, анализ и очистка многих веществ.

Окислительно-восстановительными называются реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов. Под степенью окисления понимают условный заряд атома в молекуле, вычисленный, исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов.

Окислением называется процесс отдачи электронов. Степень окисления при этом повышается. Например:



Восстановлением называется процесс присоединения электронов. Степень окисления при этом понижается. Например:



Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются восстановителями (в рассмотренных примерах это  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Восстановители во время реакции окисляются.

Атомы, молекулы или ионы, принимающие электроны, называются окислителями (в рассмотренных примерах это  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cl}_2^0$ ). Окислители во время реакции восстанавливаются.

В пределах периода таблицы Менделеева восстановительные свойства простых веществ уменьшаются слева направо (самые сильные восстановители – щелочные металлы). В этом же

направлении увеличиваются окислительные свойства простых веществ (самые сильные окислители – галогены). В группе восстановительные свойства возрастают сверху вниз, а окислительные – убывают.

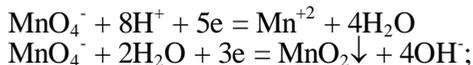
Реакции окисления и восстановления всегда протекают как единый процесс. В этих реакциях число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

Элементы в высших степенях окисления проявляют только окислительные свойства, в низших степенях окисления – только восстановительные свойства, а в промежуточных степенях окисления проявляют окислительно-восстановительную двойственность. На направление окислительно-восстановительных реакций большое влияние оказывает реакция среды (кислая, нейтральная, щелочная).

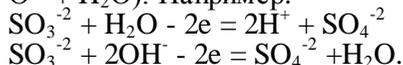
Основным методом составления окислительно-восстановительных реакций является метод полуреакций, или ионно-электронный метод, который учитывает реально существующие ионы и характер среды.

Метод основан на составлении ионных уравнений для процессов окисления и восстановления с последующим суммированием их в общее уравнение. Слабые электролиты, неэлектролиты, вода, газы, осадки – записываются в молекулярном виде. При составлении уравнений полуреакций необходимо руководствоваться следующими правилами:

1) если исходные соединения или ионы содержат больше атомов кислорода, чем продукты реакции, то избыток их в кислой среде устраняется ионами  $H^+$  ( $O^{-2} + 2H^+ = H_2O$ ), а в нейтральной и щелочной средах – водой ( $O^{-2} + H_2O = 2OH^-$ ). Например:



2) если исходные соединения или ионы содержат меньше атомов кислорода, чем продукты реакции, то недостаток их восполняется в кислых и нейтральных средах за счет молекул воды ( $H_2O = O^{-2} + 2H^+$ ), а в щелочных средах – за счет гидроксид-ионов ( $2OH^- = O^{-2} + H_2O$ ). Например:



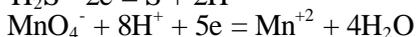
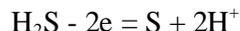
Каждая из полуреакций (окисление восстановителя и восстановление окислителя) должна быть уравнена по эле-

ментам и по зарядам. С целью сведения реакций окисления и восстановления в единый процесс уравнивают общее количество участвующих во взаимодействии электронов подбором дополнительных множителей по правилу наименьшего общего кратного. Суммирование обеих полу-реакций с учетом дополнительных коэффициентов приводит к ионному уравнению окислительно-восстановительной реакции. Переход к молекулярному уравнению осуществляется добавлением соответствующих катионов к анионам и анионов – к катионам.

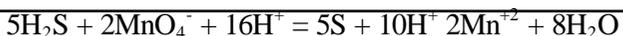
### Пример 1



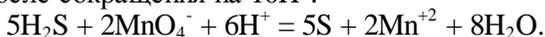
Решение.



$$\left| \begin{array}{l} 5 \\ 10 \\ 2 \end{array} \right|$$



После сокращения на  $10\text{H}^+$ :



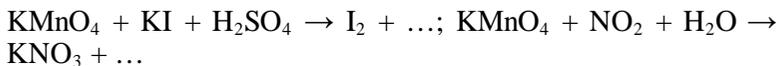
В молекулярном виде:



## Окислительно – восстановительные реакции

### Контрольные задания

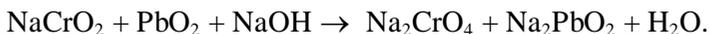
1. Для реакций, происходящих по указанным ниже схемам, составьте полуреакции процессов окисления и восстановления методом электронного баланса. Расставьте коэффициенты в уравнении каждой реакции:  $\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
2. Какие из перечисленных реакций относятся к окислительно-восстановительным? Классифицируйте реакции окисления-восстановления:  $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3$ ;  $\text{NaH} \rightarrow \text{Na} + \text{H}_2$ ;  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{NaNO}_3$ ;  $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ .
3. Закончите уравнения реакций, в которых окислителем является концентрированная серная кислота:  $\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2$ ;  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2$ .
4. Закончите уравнения реакций, в которых окислителем является перманганат калия:  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \dots$ ;



5. Запишите продукты реакций, в которых окислителем является дихромат калия:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \dots$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ . Составьте ионно-электронные уравнения процессов окисления и восстановления.
6. В каких из указанных реакций пероксид водорода является окислителем? Составьте уравнения полуреакций процессов ионно-электронным методом:  $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
7. Чем объясняется появление коричневой окраски при добавлении иодида калия к подкисленному раствору пероксида водорода? Запишите уравнение реакции, составьте уравнение электронного баланса.
8. Закончить составление уравнений и указать, какой атом или ион выполняет функцию окислителя, а какой – восстановителя: а)  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \dots$ ; б)  $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_2 + \dots$ ; в)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbO} + \text{NO}_2 + \dots$ .
9. Допишите и расставьте коэффициенты в уравнениях следующих реакций:  
 1)  $\text{FeCl}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{I}_2 \uparrow + \dots$ ; 2)  $\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NaHCO}_3$ .  
 Какие из приведенных реакций являются окислительно-восстановительными? Составьте для них электронные уравнения.
10. Какие из следующих реакций являются окислительно-восстановительными? Допишите их, составьте электронные уравнения и расставьте коэффициенты:  
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KOH} \rightarrow \dots$ ;  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \dots$ ;  $2\text{AgBr} \rightarrow \dots$ .
11. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:  $\text{Cd} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CdSO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
12. Допишите следующие окислительно-восстановительные реакции:

$\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 = \text{S}\downarrow + \text{HCl}\uparrow$                        $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{S}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 = \text{S}\downarrow + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ . Составьте к ним электронные уравнения и расставьте коэффициенты.

13. Исходя из степени окисления хрома, йода и серы в соединениях  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KI}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



14. Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции, укажите, какое вещество является окислителем, а какое – восстановителем:  
 $\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S}\downarrow + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

15. Может ли сероводород быть окислителем, а серная кислота – восстановителем? Ответ мотивируйте. Напишите уравнение реакции, происходящей при взаимодействии этих веществ, составьте электронные уравнения. Какие из следующих реакций:



...являются окислительно-восстановительными? Составьте для них электронные уравнения. Допишите их и расставьте коэффициенты в уравнениях реакций.

16. Допишите уравнения реакций; составьте электронные уравнения и расставьте коэффициенты в следующих окислительно-восстановительных процессах:



17. Реакция выражается схемой:  $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ . Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты, укажите, какое вещество является окислителем, а какое – восстановителем.

18. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами:  
 1)  $\text{NH}_3$  и  $\text{KMnO}_4$ ;    2)  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HI}$ ;    3)  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ? Почему?

19. Соляной кислотой подействовали на  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Какая из реакций является окислительно-восстановительной? Составьте для этой реакции электронные уравнения.
20. Реакции выражаются схемами:  $\text{P} + \text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$ ;  $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.
21. Реакции выражаются схемами:  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HClO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ ;  $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.
22. Реакции выражаются схемами:  $\text{S} + \text{HNO}_{3\text{конц.}} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$ ;  $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{S} + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Используя метод электронного баланса, расставьте коэффициенты. Для каждой реакции указать, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.
23. Реакции выражаются схемами:  $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{HCl}$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Используя метод электронного баланса, расставьте коэффициенты. Для каждой реакции указать, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.
24. Реакции выражаются схемами:  $\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FeS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ . Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции указать, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.
25. Подберите коэффициенты методом электронного баланса, укажите окислитель, восстановитель, процессы окисления и

восстановления:  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

26. Расставьте коэффициенты в следующих окислительно-восстановительных реакциях, подбирая их методом электронного баланса: а)  $\text{MnS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ ; б)  $\text{FeSO}_4 + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
27. С помощью электронно – ионного метода определите коэффициенты в уравнениях реакций:  $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ ;  $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$ ;
28. С помощью электронно – ионного метода определите коэффициенты в уравнениях реакций:  $\text{KJ} + \text{KJO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ ;
29. С помощью электронно – ионного метода определите коэффициенты в уравнениях реакций:  $\text{J}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow$ ;
30. С помощью электронно – ионного метода определите коэффициенты в уравнениях реакций:  $\text{KJ} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ ;  $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ ;
31. С помощью электронно – ионного метода определите коэффициенты в уравнениях реакций:  $\text{J}_2 + \text{HNO}_3(\text{к}) \rightarrow$ ;  $\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ ;
32. С помощью электронно – ионного метода определите коэффициенты в уравнениях реакций:  $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ ;  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ ;
33. С помощью электронно – ионного метода определите коэффициенты в уравнениях реакций:  $\text{Na}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ ;  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4] + \text{Bi}(\text{NO})_3 + \text{NaOH} \rightarrow$ ;
34. С помощью электронно – ионного метода определите коэффициенты в уравнениях реакций:  $\text{MnSO}_4 + \text{NaBiO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ ;  $\text{KMnO}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow$ ;
35. С помощью электронно – ионного метода определите коэффициенты в уравнениях реакций:  $\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ ;  $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow$ ;
36. С помощью электронно – ионного метода определите коэффициенты в уравнениях реакций:  $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ ;  $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ ;

**Тема №14.**  
**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ. ЭЛЕКТРОЛИЗ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА.**

**Основные понятия и определения**

Электрохимическая реакция	- окислительно- восстановительная реакция, происходящая на границе раздела двух фаз с разной проводимостью
Электрохимическая система	- замкнутая часть пространства, в котором протекают электрохимические окислительно- восстановительные реакции
Электролит	- ионопроводящая среда в электрохимической системе
Электрод	- электронный проводник, находящийся в контакте с электролитом
Активный электрод	- электрод, материал которого принимает участие в электрохимических превращениях
Инертный электрод	- электрод, материал которого принимает участие в электродных реакциях
Электролиз	- окислительно- восстановительный процесс, протекающий при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита
Электролизер (гальваническая ванна)	- электрохимическая система, в которой за счет внешней электрической энергии осуществляется химические превращения
Химический источник тока ХИТ	- электрохимическая система, вырабатывающая электрическую энергию за счет химических превращений

Гальванический элемент	- ХИТ одноразового действия
Аккумулятор	- ХИТ многоразового действия
Анод	- электрод, на котором происходит окисление
Катод	- электрод, на котором происходит восстановление
Электродный потенциал (E)	- разница потенциалов, возникающая на границе «металл-раствор»
Факторы. Влияющие на величину электродного потенциала	- природа металла, концентрация его ионов в растворе, температура, рН электролита
Стандартный электродный потенциал ( $E^0$ )	- потенциал, измеренный в стандартных условиях
Электрохимический ряд напряжений	- ряд металлов, расположенных в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов
Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента (окислительно-восстановительные реакции)	- разность электродных потенциалов катода и анода (окислителя и восстановителя)
Коррозия	- разрушение металла под действием окружающей среды
Электрохимическая коррозия	- разрушение металла в среде электролита с возникновением в внутри системы электрического тока
Химическая коррозия	- разрушение металла при его окислении без возникновения электрического тока
Ингибиторы коррозии	- вещества, замедляющие коррозионные процессы

**Электрохимические свойства металлов**  
Контрольные задания

1. Вычислите значение электродного потенциала меди, погруженной в 0,0005 н раствор нитрата меди (II).
2. Определите потенциал водородного электрода, если  $C_{H^+}$  в растворе равна  $3,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л.
3. Рассчитайте потенциал железного электрода, погруженного в раствор, содержащий 0,0699 г  $FeCl_2$  в 0.5 л.
4. Определите значение pH раствора кислоты в стандартном водородном электроде. Вычислите потенциал данного электрода при pH, равном 1,2,3.
5. Составьте схему двух гальванических элементов, в одном из которых цинк – отрицательный электрод, в другом положительный. Рассчитайте значение стандартной ЭДС для каждого элемента.
6. Составьте схему гальванического элемента, образованного оловом и серебром, погруженных в растворы солей  $AgNO_3$ ,  $SnCl_2$ . Напишите уравнения протекающих реакций. Рассчитайте значение стандартной ЭДС.
7. Составьте схему гальванического элемента, образованного железом и свинцом, погруженными в 0,005 М растворы их солей. Рассчитайте ЭДС этого элемента.
8. ЭДС гальванического элемента, образованного никелем, погруженным в раствор его соли с концентрацией ионов  $Ni^{2+}$  равной  $10^{-4}$  моль/л, и серебром, погруженным в раствор его соли, равна 1,108 В. Определите концентрацию ионов  $Ag^+$  в растворе его соли.
9. Гальваническая цепь состоит из железного электрода, погруженного в раствор соли с концентрацией ионов  $Fe^{2+}$ , равной 0,001 моль/л, и медного электрода, погруженного в раствор соли меди(II). Рассчитайте концентрацию раствора соли меди(II), при котором ЭДС цепи равна нулю.
10. Из четырех металлов Ag, Cu, Al, Sn выберите те пары, которые дают наименьшее и наибольшие значения стандартных ЭДС, составленных из них гальванических элементов.
11. ЭДС элемента, состоящего из медного и свинцового электродов, погруженных в 1М растворы солей этих металлов, равна 0,47 В. Рассчитайте, как изменится ЭДС, если взять 0,001 М растворы.

12. Раствор содержит ионы  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  в одинаковых концентрациях. Укажите, в какой последовательности будут разряжаться эти ионы на катоде при проведении электролиза.
13. Раствор соли  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  в течении 2,45 ч пропускали ток силой 3,5 А. Определите, на сколько граммов, за это время уменьшилась масса никелевого анода.
14. через раствор сульфата цинка пропускали ток в течении 30 мин. При этом выделилось 0,25 г цинка. Амперметр показывал 0,4 А. Вычислите ошибку в показаниях амперметра.
15. Рассчитайте силу тока, необходимую для выделения серебра массой 108 г из раствора  $\text{AgNO}_3$  за 6 мин.
16. При электролизе соли двухвалентного металла ток силой в 1 А в течение часа выделил на катоде 2,219 г металла. Определите, какой это металл.
17. Ток силой 4 А пропускали через электролизер в течение 16 мин. 5с. За это время на катоде выделился свинец массой 4,14 г из расплава одного из его соединений. Определите валентность свинца в этом соединении.
18. Алюминий склепан медью. Определите, какой металл будет подвергаться коррозии в кислой среде. Составьте схему гальванического элемента, образующегося при этом, рассчитайте его ЭДС для стандартных условий.
19. Железо покрыто никелем. Укажите, какой из металлов будет корродировать в случае разрушения поверхности покрытия. Коррозия происходит в кислой среде. Составьте схему гальванического элемента, образующегося при этом, рассчитайте его ЭДС для стандартных условий.
20. Медь покрыта оловом. Составьте схему гальванического элемента, образующегося при нарушении оловянного покрытия в кислой среде.

## Электрохимия

### Контрольные задания

1. Запишите уравнения электродных равновесий и уравнения реакций, происходящих при работе гальванических элементов, схемы которых представлены ниже:  $\text{Mn} | \text{MnSO}_4 | | \text{NiSO}_4 | \text{Ni}$ ;  $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | | \text{NiSO}_4 | \text{Ni}$ . Концен-

трации растворов солей равны 1 моль/л. Вычислите ЭДС гальванических элементов.

2. Гальванический элемент составлен из медного и серебряного электродов, опущенных в 0,1 М растворы  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{AgNO}_3$ . Запишите уравнения электродных процессов и реакцию, протекающую при работе гальванического элемента.
3. Какие процессы будут происходить на электродах гальванического элемента  $\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3 \parallel \text{AgNO}_3 \mid \text{Ag}$ , если серебряные пластинки опущены в растворы солей с концентрацией  $C_{\text{AgNO}_3} = 0,1$  моль/л и  $C_{\text{AgNO}_3} = 1$  моль/л соответственно? Укажите направление перемещения электронов во внешней цепи.
4. Составьте в ионной форме схемы двух гальванических цепей, в одной из которых никель является бы отрицательным электродом, а в другой – положительным.
5. Составьте гальванические цепи, включающие следующие компоненты: а)  $\text{Pb}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{CdSO}_4$ ; б)  $\text{Cu}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ; в)  $\text{Cu}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{FeSO}_4$ ; г)  $\text{Sn}$ ,  $\text{SnSO}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Pt}$ . Напишите уравнения реакций, соответствующие этим гальваническим цепям, укажите окислители и восстановители.
6. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из пластин кадмия и магния, опущенных в растворы своих солей с концентрацией  $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = 1$  моль/л. Изменится ли величина ЭДС, если концентрацию каждого из ионов понизить до 0,01 моль/л?
7. Напишите в ионной форме гальванические цепи для определения электродных потенциалов металлов по водородному электроду: а) цинка; б) кобальта; в) меди; г) алюминия.
8. Составьте схему гальванического элемента, в котором электродами являются магниевая и цинковая пластинки, опущенные в растворы их солей с активностью ионов 1 моль/л. Какой металл является анодом, а какой – катодом? Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в этом гальваническом элементе, и вычислите его ЭДС.
9. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению:  $\text{Ni} +$

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$ . Напишите уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС этого элемента, если  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$  моль/л;  $[\text{Pb}^{2+}] = 0,0001$  моль/л.

10. В два сосуда с голубым раствором медного купороса  $\text{CuSO}_4$  поместили: в первый – цинковую пластинку, во второй – серебряную. В каком сосуде цвет постепенно пропадает, почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующей реакции.
11. Составьте в ионном виде схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь служила бы катодом, а в другом – анодом. Напишите уравнения реакций, происходящих при работе этих элементов, и вычислите значения стандартных ЭДС.
12. Составьте гальванические цепи из следующих компонентов: а)  $\text{Ag}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ; б)  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}$ .  
Напишите схемы анодного и катодного процессов. Составьте уравнения реакций, протекающих в гальванических элементах.
13. Железная и серебряная пластинки соединены внешним проводником и погружены в раствор серной кислоты. Составьте схему данного гальванического элемента и напишите электронные уравнения процессов, происходящих на аноде и на катоде.
14. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС медно-кадмиевого гальванического элемента, в котором  $[\text{Cd}^{2+}] = 0,8$  моль/л, а  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01$  моль/л.
15. Какие химические процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке железо-никелевого аккумулятора?
16. Составьте схему гальванического элемента (ГЭ), образованного магниевым электродом, погруженным в 0,01М раствор  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , и серебряным электродом, погруженным в 0,0001М раствор  $\text{AgNO}_3$ . Напишите уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции. Рассчитайте напряжение ГЭ.
17. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и железа, погруженных в растворы их солей. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих

на аноде и на катоде. Какой концентрации надо было бы взять ионы железа (моль/л), чтобы ЭДС элемента стала равной 0, если  $[Zn^{2+}] = 0,001$  моль/л.

18. Определите концентрацию ионов  $Ni^{2+}$ , при которой электродный потенциал никеля будет равен стандартному электродному потенциалу кобальта.
19. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, а в другом – анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и на аноде.
20. Рассчитайте ЭДС при 298К элемента  $Pb | Pb^{2+} || Ag^+ | Ag$ , если концентрация реагирующих веществ и продуктов реакции равна 1.
21. Составьте и рассчитайте ЭДС гальванического элемента, образованного стандартным водородным электродом и серебряным электродом, опущенным в 0,01М  $AgNO_3$ . Напишите уравнения электродных процессов.
22. ЭДС элемента, состоящего из медного и свинцового электродов, погруженных в 1М растворы солей этих металлов равна 0,47В. Изменится ли ЭДС, если взять 0,001М растворы? Ответ обосновать.
23. Составить схему гальванического элемента, в котором марганец является анодом.

### Электролиз.

#### Контрольные задания

1. Составьте уравнение электролиза раствора сульфата калия с инертными электродами.
2. Какая масса натрия выделится при электролизе 5,85 г расплава хлорида натрия?
3. Какой объем хлора (н.у.) выделится при электролизе 14,9 г расплава хлорида калия?
4. При электролизе раствора серной кислоты с инертными электродами выделилось на катоде 2,24 л (н.у.)  $H_2$ . Определите, какой объем кислорода (н.у.) выделится на аноде.

5. При электролизе раствора гидроксида калия с инертными электродами выделилось на катоде 4,48 л (н.у.)  $H_2$ . Определите, какой объем кислорода (н.у.) выделился на аноде.
6. Один из способов промышленного получения кальция – электролиз расплавленного хлорида кальция. Какая масса металла будет получена, если известно, что в результате электролиза выделился хлор объемом 896 л (н.у.)?
7. При электролизе водного раствора нитрата серебра с инертными электродами на аноде выделился кислород массой 12 г. Какая масса серебра образовалась при этом?
8. Водный раствор содержит смесь хлоридов меди (II), железа (II) и никеля (II). Концентрация указанных солей в растворе одинакова. Какова будет последовательность выделения этих металлов при электролизе?
9. При электролизе растворов каких солей можно одновременно получить кислоту и щелочь? Приведите примеры. Запишите процессы на катоде и аноде.
10. Чем отличается электролиз расплава электролита от его раствора? Составьте схему электролиза водного раствора  $Ca(NO_3)_2$ .
11. Какая реакция среды будет в катодном пространстве при электролизе водного раствора  $NaCl$ ? Составьте схему электролиза.
12. Какая реакция среды будет в анодном пространстве при электролизе водного раствора  $CuSO_4$ ? Составьте схему электролиза.
13. Какая реакция среды будет в катодном пространстве при электролизе водного раствора  $KI$ ? Составьте схему электролиза.
14. В какой последовательности выделяются на катоде металлы при электролизе раствора, содержащего ионы  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ?
15. Составьте схему электролиза водного раствора  $AgNO_3$ .
16. Как электролитически получить  $LiOH$  из соли лития? Составьте схему электролиза.
17. Как заряжен катод в гальваническом элементе? в электролизере? Почему?
18. Составьте схему электролиза расплава и водного раствора  $LiCl$ .

19. Составьте схему электролиза расплава и водного раствора KBr.
20. При электролизе водного раствора NaOH на аноде выделилось 2,8л кислорода (условия нормальные). Сколько водорода выделилось на катоде: а) 2,8л; б) 5,6л; в) 11,2л; г) 22,4л? Составьте схему электролиза.
21. Написать уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе водного раствора сульфата никеля, если: а) электроды инертные; б) электроды никелевые.
22. Какие процессы происходят при электролизе растворов сульфата меди: а) с медными; б) с платиновыми электродами?

### Тема № 15.

#### **Комплексные соединения. Изомерия комплексных соединений. Константа нестойкости и константа устойчивости комплексных ионов.**

Комплексные соединения выполняют специфические функции в биологическом окислении, ферментативном катализе, обеспечивают процессы дыхания и фотосинтеза.

#### **Основные понятия и определения**

Комплексные соединения	- сложные соединения с ковалентными связями, образованными по донорно- акцепторному механизму
Комплексообразователь	- центральный атом или ион, имеющий вакантные орбитали. К наиболее распространенным комплексообразователям относятся d- элементы периодической системы
Лиганды	- ионы или молекулы, координируемые комплексообразователем
Координационное число	- число связей, образованные комплексообразователем с лигандами
Дентатность лиганда (Комплексные ёмкость)	- число координационных мест, которое может занимать лиганд
Изомерия	- явления, при котором вещества,

	имеющие одинаковый качественный и количественный состав, различаются строением и, следовательно, свойствами. Виды изомерии: геометрическая, гидратная, ионизационная, координационная.
Спектрохимический ряд лигандов	- последовательность лигандов, расположенных в порядке возрастания лигандов на комплексообразователь.

### Лиганды

Монодентантные		Бидентантные лиганды
Нейтральные молекулы	Отрицательные ионы	
CO – карбонил- NH <sub>3</sub> – аммин- H <sub>2</sub> O – аква- NO – нитрозил CS – тиокарбонил-	F <sup>-</sup> - фторо- Cl <sup>-</sup> - хлоро- Br <sup>-</sup> - бромо- OH <sup>-</sup> - гидроксо- CN <sup>-</sup> - циано- NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - нитро- NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - нитрато- NCS <sup>-</sup> - тиоциано- CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> - ацетато- H <sup>-</sup> - гидридо-	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - карбонато- C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - оксалато- SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - сульфато- S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - тиосульфато- SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - сульфито- O <sup>2-</sup> - оксо- O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> - пироксо- H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> (En) – этилендиамино-

### Номенклатура комплексных соединений

Вид комплекса	Координационная формула	Название
Катионный	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> [Cr(OH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>	Перхлорат диамминсеребра (I) Хлорид хлоропентакавахро-ма (III)
Анионный	K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ] (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Fe(SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	Гексахлороплатинат (IV) калия Трисульфитоферрат (III)

		аммония
Нейтральный	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	Трихлоротриамминкобальтат пентакарбонилжелезо

### Спектрохимический ряд лигандов

$\text{CN}^- > \text{CO} > \text{NO}_2^- > |\text{En} > \text{NH}_3 > \text{SCN}^- > \text{H}_2\text{O} > | \text{OH}^- > \text{F}^- , \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

Сильные лиганды      лиганды средней силы      слабые лиганды

Спаривают электроны      не спаривают электроны

комплексообразователя

### ВИДЫ ИЗОМЕРИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

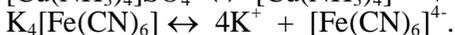
Изомерия	Причины изомерии	Примеры
Геометрическая	Различное размещение лигандов относительно друг друга	Цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ Транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
Гидратная	Различное распределение молекул воды между внутренней и внешней сферами	$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ $[\text{Cr}(\text{OH})_2)_5\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Cr}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ионизационная	Различное распределение ионов кислотных осадков между внутренней и внешней сферами	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$
Координационная	Различное распределение лигандов между двумя	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$

	комплексообразователями	[Cr (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] [Co (CN) <sub>6</sub> ]
--	-------------------------	--

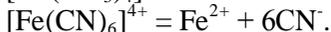
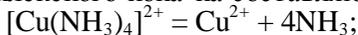
### Электронные структуры и геометрические конфигурации некоторых комплексов

Комплекс	Электронная конфигурация комплексообразователя		Тип гибридизац	Геометр. конфигурация комплексов	Магнитные свойства
	иона	атома			
[Cu (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>0</sup>	sp	Линейная	диамагнетик
[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>0</sup>	sp <sup>3</sup>	тетраэдр	диамагнетик
[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>0</sup>	dsp <sup>2</sup>	квадрат	диамагнетик
[NiCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>0</sup>	sp <sup>3</sup>	тетраэдр	парамагнетик
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>0</sup>	d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	октаэдр	диамагнетик
[CoF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>0</sup>	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	октаэдр	парамагнетик
[Fe(CO) <sub>5</sub> ]	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	d sp <sup>3</sup>	Тригональная бипирамида	диамагнетик

В водных растворах комплексные соединения диссоциируют. Первичная диссоциация протекает, как у сильных электролитов, практически полностью; при этом образуются комплексный ион и противоположно заряженные ионы внешней сферы:



Вторичная диссоциация характеризует диссоциацию самого комплексного иона на составляющие его частицы:



Диссоциация комплексного иона протекает в незначительной степени и характеризуется константой равновесия. Эта константа характеризует прочность комплексного иона, и поэтому ее называют константой нестойкости комплексного иона. Для разбираемых примеров выражение константы нестойкости имеет вид:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}; \quad K_{\text{н}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}.$$

Чем меньше  $K_{\text{нест.}}$ , тем более устойчив данный комплексный ион.

К комплексным солям очень близко примыкают двойные соли. В отличие от комплексных соединений, двойные соли имеют большую константу нестойкости и почти полностью диссоциируют на составляющие их простые ионы.

Двойные соли имеют малостойкую внутреннюю сферу, отличаясь этим от комплексных соединений.

Усилить диссоциацию комплексного иона можно разбавлением раствора, добавлением реагентов, которые образуют мало растворимые соединения с продуктами диссоциации комплексного иона.

*Пример 1.* Определите заряд комплексного иона, координационное число (к. ч.) и степень окисления комплексообразователя в соединениях: а)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; б)  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$ ; в)  $\text{K}_2[\text{Mo}(\text{F})_8]$ .

*Решение.* Заряд комплексного иона равен заряду внешней сферы, но противоположен ему по знаку. Координационное число комплексообразователя равно числу лигандов, координированных вокруг него. Степень окисления комплексообразователя определяется так же, как степень окисления атома в любом соединении, исходя из того, что сумма степеней окисления всех

атомов в молекуле равна нулю. Заряды нейтральных молекул ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ) равны нулю. Заряды кислотных остатков определяют из формул соответствующих кислот.

В таблице представлена связь между степенью окисления, координационным числом и зарядом иона рассматриваемых комплексных соединений.

Заряд иона	Координационное число	Степень окисления
-4	6	+2
-1	2	+1
-2	8	+6

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

### Контрольные задания

1. С помощью метода валентных связей объясните магнитные свойства комплексных ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  и  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Укажите тип гибридизации атомных орбиталей, пространственное строение и магнитные свойства ионов.
2. По диссоциации на внешнюю и внутреннюю сферы комплексные соединения классифицируют на комплексные кислоты, основания, соли и неэлектролиты. Определите тип соединений:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ ,  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ . Дайте им названия, напишите уравнения их первичной диссоциации.
3. Составьте уравнения первичной и вторичной электролитической диссоциации следующих соединений:  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_2]$ ,  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CN})_4]$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ . Напишите выражения общих констант нестойкости комплексных ионов.
4. Напишите координационные формулы комплексных соединений:  $\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$ ;  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{KOH}$ ;  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 2 \text{NaCH}_3\text{COO}$ ;  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$ , если координационное число комплекссообразователей в этих соединениях равно 4. Дайте названия комплексам.
5. Эмпирическая формула комплексной соли  $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Координационное число хрома равно 6. Напишите координационную формулу комплексного соединения, если известно, что избыток нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  осаждает из раствора ком-

- плексного соединения 2 моль  $\text{AgCl}$ . Назовите данное комплексное соединение.
6. Напишите уравнение реакций, протекающих с участием комплексных соединений:  $\text{KJ} + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow$  ;  $\text{FeSO}_4 + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow$  .
  7. Испытание фармацевтических препаратов на соли калия основано на образовании желтого кристаллического осадка  $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_2]$ . Составьте уравнение хлорида калия с  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . Дайте название образовавшемуся комплексному соединению. Напишите выражение общей константы нестойкости комплексного иона.
  8. Известны две комплексные соли кобальта, отвечающие одной и той же эмпирической формуле  $\text{CoClSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$  . Одна из них в растворе с  $\text{BaCl}_2$  дает осадок  $\text{BaSO}_4$ , но не дает осадка с  $\text{AgNO}_3$  , другая же с  $\text{AgNO}_3$  дает осадок  $\text{AgCl}$  , а с  $\text{BaCl}_2$  осадка  $\text{BaSO}_4$  не дает. Напишите координационные формулы обеих комплексных солей, молекулярные и ионные реакции их взаимодействия с образованием осадков  $\text{AgCl}$  и  $\text{BaSO}_4$  . Укажите вид изомерии комплексных соединений.
  9. Напишите уравнение реакции комплексообразователя:
  10.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_{2(\text{p})} + \text{KJ}_{(\text{изб})} \rightarrow$  ,  $\text{BeSO}_{4(\text{p})} + \text{NaOH}_{(\text{изб})} \rightarrow$  ,  $\text{AgCl} + \text{KCN}_{(\text{изб})} \rightarrow$  .
  11. Назовите образовавшиеся соединения по систематической номенклатуре.
  12. Напишите уравнение реакций и назовите образовавшиеся комплексные соединения по систематической номенклатуре:
  13.  $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH}_{(\text{изб})} \rightarrow$  ,  $\text{FeCl}_3 + \text{KCN}_{(\text{изб})} \rightarrow$  ,  $\text{AgCl} + \text{KCN}_{(\text{изб})} \rightarrow$  .
  14. Дайте определение дентатности лигандов и приведите примеры моно-, би-, и полидентантных лигандов.
  15. С позиции метода валентных связей дайте определение координационного числа комплексообразователя и укажите, от каких факторов оно зависит. Сформулируйте эмпирическое правило Вернера.
  16. Назовите виды изомерии в комплексных соединениях. Приведите все возможные изомеры для соединения  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , дайте им названия.

17. Рассчитайте рН раствора тетрахлоороаурата (III) водорода с молярной концентрацией 0,01 моль/л.
18. Рассчитайте рН раствора гидроксида тетраамминмеди(II) с молярной концентрацией 0,1 моль/л.
19. С помощью метода валентных связей объясните магнитные свойства комплексных ионов  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  и  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Укажите тип гибридизации атомных орбиталей, пространственное строение и магнитные свойства ионов.
20. С помощью метода валентных связей объясните магнитные свойства комплексных ионов  $[\text{AuCl}_4]^-$  и  $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Укажите тип гибридизации атомных орбиталей, пространственное строение и магнитные свойства ионов.
21. Пользуясь значениями констант нестойкости и ПР, определите, в каких случаях происходит взаимодействие между растворами электролитов:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{KJ} \rightarrow$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{NaOH} \rightarrow$ .
22. (  $\text{ПР}_{\text{AgJ}} = 1,1 \cdot 10^{-16}$ ,  $\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,8 \cdot 10^{-38}$ ,  $\text{K}_{\text{H}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 10 \cdot 10^{-8}$ ,  $\text{K}_{\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} = 1,3 \cdot 10^{-44}$ ).
23. Напишите ионные молекулярные уравнения реакций.
24. С помощью метода валентных связей объясните магнитные свойства комплексных ионов  $[\text{CoCl}_4]^-$  и  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ . Укажите тип гибридизации атомных орбиталей, пространственное строение и магнитные свойства ионов.
25. Пользуясь значениями констант нестойкости и ПР, определите, в каких случаях происходит взаимодействие между растворами электролитов:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$ ,  $\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow$ . (  $\text{ПР}_{\text{CuS}} = 6,3 \cdot 10^{-36}$ ,  $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ ,  $\text{K}_{\text{H}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 2,1 \cdot 10^{-13}$ ,  $\text{K}_{\text{H}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}} = 1,1 \cdot 10^{-13}$  ). Напишите ионные молекулярные уравнения реакций.

## Тема № 16.

### Истоки химических знаний.

1. 2500 - 2000 гг до н.э. Проникновение меди с Востока в Европу. В Вавилоне изобретены весы - орудие для измерения количества золота и др. материалов. Прообразом для них послужило коромысло носильщика тяжестей.

2. 2000 - 1500 гг до н.э. В египетских пирамидах найдены образцы стекла и ковкого железа.
3. 1300 - 1000 гг до н.э. В Древней Греции известны медь, железо, олово, свинец, закаливание стали и действие навоза как удобрения.
4. 1 в. до н.э. В поэме Лукреция Кара "О природе вещей" несуществующим богам противопоставляются невидимые атомы, с помощью которых объясняется все многообразие явлений окружающего мира, в том числе ветры и бури, распространение запахов, испарение и конденсация воды.
5. 700-1000гг Арабский алхимик Джабир ибн Хайян и его последователи в результате безуспешных попыток превратить неблагородные металлы в золото применили кристаллизацию и фильтрацию при очистке химических веществ; описали получение серной, азотной, уксусной кислот и царской водки (указали на ее способность растворять золото); приготовили нитрат серебра, сулему, нашатырь и белый мышьяк (мышьяковистую кислоту).
6. 1000 - 1200 гг В "Книге о весах мудрости" арабский ученый Алказини приводит удельные веса 50 различных веществ. В "Книге тайн" Абу-ар-Рази впервые классифицируются все вещества на землистые (минеральные), растительные и животные; описаны кальцинация (обжиг) металлов и других веществ, растворение, возгонка, плавление, дистилляция, альгамирование, сгущение и т.п.
7. 1280 г Арнальдо Вилланованский описал приготовление эфирных масел.
8. 1300 - 1400 гг Монаху Бергольду Шварцу приписывают изобретение пороха (в Европе). (В Китае порох был известен еще в начале нашей эры).
9. 1452 - 1519 гг Великий итальянский художник Леонардо да Винчи путем сжигания свечи под опрокинутым над водой сосудом доказывает, что при сгорании воздух расходуется, но не весь. XVI в. Алхимиком Василием Валентином в трактате "Триумфальная колесница антимония" описана соляная кислота, сурьма, висмут (получение и свойства); развиты представления о том, что металлы состоят из трех "начал": ртути, серы и соли.

10. 1493 - 1541 гг Парацельс преобразует алхимию в ятрохимию, считая, что главная задача химии - служить медицине изготовлением лекарственных средств. От него идет первое, многократно повторяющееся наблюдение, что для горения нужен воздух, а металлы при обращении в окалины увеличивают свой вес.
11. 1556 г В сочинении Г. Агриколы "12 книг о металлах" обобщены сведения о рудах, минералах и металлах; детально описаны металлургические процессы и тонкости горнорудного дела; приведена систематика металлов по внешним признакам.
12. 1586 - 1592 гг Г. Галилей сконструировал гидростатические весы для определения плотности твердых тел (1586), изобрел термометр (1592). Зарождение научной химии.
13. 1660 - 65 гг Р. Бойль в книге "Химик-скептик" сформулировал основную задачу химии (исследование состава различных тел, поиск новых элементов), развил представление о понятии "химический элемент" и подчеркнул важность экспериментального метода в химии. Он ввел термин "анализ" применительно к химическим исследованиям, установил обратную пропорциональность объема воздуха величине давления, применил индикаторы для определения кислот и оснований.
14. 1668 г О. Тахений ввел понятие о соли как продукте взаимодействия кислоты со щелочью.  
1669 г  
Х. Брандт выделил фосфор как продукт перегонки мочи (первое датированное открытие элемента).
15. 1675 г Н. Лемери дал определение химии как искусства "разделять различные вещества, содержащиеся в смешанных телах" (минеральных, растительных и животных).
16. 1676 г Э. Мариотт выразил зависимость объема воздуха от давления.
17. 1707 г И. Бетгер получил белый фосфор.
18. 1721 г И. Генкель получил металлический цинк.
19. 1722 г Ф. Гоффман описал получение сероводорода.
20. 1723 г Г. Шталь предложил теорию о флогистоне, как о материальном начале горючести.

21. 1724 г Д. Фаренгейт открыл зависимость точки кипения воды от давления и явление переохлаждения воды.
22. 1730 - 33 гг Р. Реомюр изобрел спиртовой термометр (1730). Он показал, что разные по составу растворы имеют различные плотности (1733).
23. 1735 г Г. Брандт открыл кобальт.
24. 1741 - 50 гг М.В. Ломоносов дал определение элемента (атома), корпускулы (молекулы), простых и смешанных веществ и начал разработку своей корпускулярной теории (1741). Сформулировал основные положения молекулярно-кинетической теории теплоты (1744). Открыл закон сохранения массы веществ (1745). Наблюдал явление пассивации металлов в конц.  $\text{HNO}_3$ .
25. 1751 г А. Кронстедт открыл никель.
26. 1757 г Д. Блек показал, что при брожении выделяется углекислый газ.
27. 1763 г М.В. Ломоносов изложил основы горного дела и пробырного искусства, описал способы получения металлов из руд.
28. 1766 г Г. Кавендиш открыл водород.
29. 1768 г А. Боде изобрел прибор для определения плотностей жидкостей - ареометр.
30. 1772 г Д. Резерфорд открыл азот.
31. 1772 - 73 гг Дж. Пристли открыл хлористый водород, веселящий газ ( $\text{N}_2\text{O}$ ) (1772), кислород ("дефлогистированный воздух"), описал свойства аммиака (1773).
32. 1774 г А. Лавуазье предположил, что атмосферный воздух имеет сложный состав. К. Шееле открыл марганец, барий, описал свойства хлора.
33. 1775 - 77 гг А. Лавуазье (независимо от Дж. Пристли) открыл кислород, описал его свойства, сформулировал основы кислородной теории горения.
34. 1778 - 81 гг К. Шееле открыл молибден, вольфрам; получил глицерин, молочную кислоту, синильную кислоту и уксусный альдегид.
35. 1781 г Г. Кавендиш показал, что при сгорании водорода образуется вода.

36. 1782 г И. Мюллер фон Райхенштейн открыл теллур.
37. 1785 г Т. Е. Ловиц открыл явление адсорбции древесным углем из растворов.
38. 1787 г А. Кроуфорд и У. Круикшанк открыли стронций. Ж. Шарль установил уравнение зависимости давления газа от температуры.
39. 1789 г М. Клапрот открыл цирконий и уран. И. Рихтер сформулировал закон эквивалентов.
40. 1794 г Ю.Гадолин открыл иттрий, что положило начало химии редкоземельных элементов.
41. 1796 г С. Теннарт и У. Волластон доказали, что алмаз состоит из углерода.
42. 1797 г Л. Воклен открыл хром.
43. 1798 г Т. Е. Ловиц ввел понятие о перенасыщенном растворе.
44. 1800 г У. Никольсон и А. Карлейль осуществили электролиз воды. Утверждение в химии атомно-молекулярного учения.
45. 1801 Ж.Пруст сформулировал закон постоянства состава. Ч.Хатчетт открыл ниобий.
46. 1802 Ж. Гей-Люссак нашел зависимость объема газа от температуры и ввел коэффициент термического объемного расширения. Дж. Дальтон сформулировал закон парциальных давлений газов. А. Экеберг открыл тантал.
47. 1803 У. Волластон открыл палладий. Й. Берцелиус и В. Хизингер ( и независимо от них М. Клапрот) открыли цезий. Дж. Дальтон сформулировал основные положения атомной теории, ввел понятие атомного веса (массы), приняв атомную массу водорода за единицу; составил таблицу атомных масс. Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар создали прибор для сжигания органических веществ с целью их анализа. У. Генри установил зависимость количества газа, поглощенного жидкостью, от его давления.
48. 1804 У. Волластон открыл родий. С. Теннарт открыл осмий и иридий. Дж. Дальтон сформулировал закон простых кратных отношений.
49. 1806 Й. Берцелиус впервые употребил термин "органическая химия".

50. 1807 - 08 Г. Дэви выделил натрий, калий, кальций и магний путем электролиза расплавов их солей; выдвинул электрохимическую теорию химического сродства.
51. 1808 Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар открыли бор. Ж. Гей-Люссак сформулировал закон газовых объемов.
52. 1809 Г. Дэви получил фтористый водород.
53. 1811 Б. Куртуа открыл йод. А. Авогадро ди Кваренья установил, что одинаковые объемы всех газов при одинаковых температуре и давлении содержат одинаковое число частиц.
54. 1813 Г. Дэви открыл электрохимическую коррозию металлов.
55. 1814 У. Волластон развил понятие о химических эквивалентах и составил таблицу эквивалентов. Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар ввели понятие об амфотерности.
56. 1815 Г. Дэви выдвинул водородную теорию кислот. Ф. Штроемейер открыл качественную реакцию на крахмал (посинение при добавлении йода).
57. 1817 Ф. Штроемейер открыл кадмий. Й. Арфведсон (Г. Дэви, 1818) открыл литий. Й. Берцелиус открыл селен; предложил ввести существующую и поныне систему символов и обозначений элементов и их соединений. Ж. Каванту и П. Пельтье выделили хлорофилл из зеленого пигмента листьев.
58. 1823 Й. Берцелиус открыл кремний. Й. Деберейнер впервые записал уравнения реакций, используя символы химических элементов. Ю. Либих и Ф. Велер открыли явление изомерии.
59. 1825 Г. Эрстед открыл алюминий. М. Фарадей выделил бензол из отстоев светильного газа и определил его элементный состав.
60. 1826 Ж. Дюма предложил способ определения плотности паров веществ и разработал метод определения атомных и молекулярных масс по плотности пара.
61. 1827 Р. Броун открыл хаотическое движение мелких взвешенных частиц в растворе ("броуновское движение").
62. 1828 Й. Берцелиус открыл торий. Ф. Велер получил мочевины изомеризацией цианата аммония (первый синтез природного органического соединения из неорганических веществ).
63. 1829 Расположение химических элементов в триады Й. Деберейнером.

64. 1830 Ф. Сефтрем открыл ванадий. Ж. Дюма разработал метод количественного анализа азота в органических соединениях.
65. 1834 М. Фарадей сформулировал законы электролиза и ввел термины "электрод", "катод", "анод", "ион", "катион", "анион", "электролиз", "электрохимический эквивалент". Ж. Гей-Люссак развил теорию радикалов строения органических соединений.
66. 1835 Й. Берцелиус ввел понятие "катализ".
67. 1837 Ю. Либих и Ж. Дюма высказали идею, что органическая химия - химия сложных радикалов и имеет свои "элементы" (циан, амид, бензоил и др.), которые играют роль обычных элементов в минеральной химии.
68. 1839 К. Мосандер открыл редкоземельный элемент лантан. Ж. Дюма ввел представление о типах органических соединений; показал, что жиры - сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот.
69. 1840 Х. Шенбейн открыл озон. Г. Гесс сформулировал основной закон термохимии. Ю. Либих предложил теорию минерального питания растений.
70. 1841 Й. Берцелиус ввел понятие "аллотропия". К. Фразениус предложил схему качественного анализа катионов металлов с помощью сероводорода. Т. Кларк разработал современный метод определения жесткости воды и выявил различие между временной и постоянной жесткостью.
71. 1842 Н.Н. Зинин разработал способ восстановления нитросоединений ароматического ряда в амины.
72. 1843 К. Мосандер открыл эрбий и тербий. Ш. Жерар ввел представление о гомологических рядах органических соединений.
73. 1844 К.К. Клаус открыл рутений.
74. 1845 Ш. Мариньяк получил озон пропусканием электрической искры через кислород.
75. 1846 О. Лоран дал определение эквивалента как "количества простого вещества, которое при замещении другого простого вещества играет его роль".
76. 1848 В. Томпсон (Кельвин) предложил "абсолютную шкалу температур".

77. 1850 Л. Вильгельми положил начало количественному изучению скоростей протекания химических реакций и показал зависимость скорости от количества реагентов и их природы.
78. 1857 Р. Бунзен сконструировал лабораторную газовую горелку.
79. 1858 А. Кекуле обосновал представление о 4-валентности углерода и предложил общую формулу для гомологического ряда алканов  $C_nH_{2n+2}$ .
80. 1859 Н.Н.Бекетов заложил основы металлотермии.
81. 1860 Ж.Стас опубликовал результаты работ по определению атомных масс многих элементов.
82. 1861 А.М. Бутлеров сформулировал основные положения теории строения органических соединений. Г. Кирхгофф и Р.Бунзен спектроскопическим методом открыли цезий и рубидий. У. Крукс открыл таллий.
83. 1863 Ф.Райх и Т. Рихтер открыли спектроскопическим методом индий. А.М. Бутлеров объяснил явление изомерии на основе теории химического строения органических веществ.
84. 1864 П. Мартен изобрел новый способ выплавки стали.
85. 1865 Дж. Ньюлендс предложил систематику химических элементов ("закон октав"), впервые подметив явление периодического изменения свойств элементов в их естественном ряду. А. Кекуле предложил циклическую структуру бензола.
86. 1867 К. Гульдберг и П. Вааге сформулировали закон действующих масс для равновесных реакций.
87. 1868 Г. Вихельхаус ввел термин "валентность"
88. 1869 Д.И.Менделеев разработал основные положения учения о периодичности, сформулировал периодический закон и предложил короткую форму периодической системы элементов. Систематизация химических элементов на основе их атомных масс Л.Мейером. В. В. Марковников развил представления о взаимном влиянии атомов в органических соединениях, сформулировал правило присоединения несимметричных реагентов к несимметричным алкенам (правило Марковникова).
89. 1870 Д. И. Менделеев изменил величины атомных масс некоторых элементов (например, урана); предсказал существо-

- вание и свойства нескольких неизвестных элементов, в том числе "экаалюминия", "экабора", и "экасилиция".
90. 1874 Д.И. Менделеев вывел обобщенное уравнение состояния идеального газа (уравнение Клайперона- Менделеева).
  91. 1875 П. Лекок де Буабодран открыл галлий (предсказанный Д. И. Менделеевым "экаалюминий").
  92. 1878 Ш. Мариньяк открыл редкоземельный элемент иттербий.
  93. 1879 . Нильсен открыл скандий (предсказанный Д. И. Менделеевым "экабор"). П. Клеве открыл редкоземельные элементы тулий и гольмий. П. Лекок де Буабодран открыл редкоземельный элемент самарий. М. Бергло ввел термины "экзотермическая" и "эндотермическая" реакции.
  94. 1883 И. Кьельдаль предложил метод определения % азота в органических соединениях. С. Аррениус (лауреат Нобелевской премии 1903 г.) открыл явление электропроводности водных растворов кислот и оснований. Я. Г. Вант-Гофф (лауреат Нобелевской премии 1901 г) разработал учение о скоростях химических реакций.
  95. 1884 А. Ле Шателье сформулировал общий закон смещения химического равновесия. 1885 К. Ауэр фон Вельсбах открыл редкоземельные элементы празеодим и неодим.
  96. 1886 К. Винклер открыл германий (предсказанный Д.И. Менделеевым "экасилиций"). П. Лекок де Буабодран открыл редкоземельные элементы гадолиний и диспрозий. А. Муассан получил фтор в свободном виде. У. Крукс высказал идею, что у каждого элемента могут быть разновидности атомов, различающиеся по атомным массам (изотопы).
  97. 1887 С. Аррениус (лауреат Нобелевской премии 1903 г.) сформулировал основные положения теории электролитической диссоциации ; рассчитал константу диссоциации воды. Д.И. Менделеев разработал гидратную теорию растворов.
  98. 1888 В. Оствальд (лауреат Нобелевской премии 1909 г.) сформулировал закон разбавления.
  99. 1889 В. Нернст заложил основы электрохимической термодинамики; вывел уравнения для электродных потенциалов и ЭДС гальванических элементов. С. Аррениус (лауреат Нобелевской премии 1903 г.) выдвинул представление об актив-

- ных молекулах, число которых возрастает с температурой; вывел уравнение зависимости константы скорости реакции от частоты столкновения молекул, энергии активации и температуры.
100. 1892 Дж. Дьюар изобрел сосуд (термос), позволяющий длительное время хранить сжиженные газы. Э. Фишер получил моносахариды с 7-9 атомами углерода. На Международном конгрессе химиков в Женеве принята номенклатура органических соединений.
  101. 1894 У. Рамзай и У. Релей открыли аргон. В. Оствальд (лауреат Нобелевской премии 1909 г.) дал определение катализа; обосновал механизм действия кислотно-основных индикаторов.
  102. 1895 В. Рентген открыл X-лучи. 1896 А. Беккерель открыл явление радиоактивности.
  103. 1897 Дж. Томпсон (и независимо Э. Вихерт) открыли электрон.
  104. 1898 У. Рамзай и М. Траверс открыли криптон, неон и ксенон. П. и М. Кюри открыли полоний и радий.
  105. 1899 А. Дебьерн открыл актиний. Великие открытия в XX веке.
  106. 1900 М. Планк заложил основы квантовой теории. К. Винклером и Р. Кничем разработаны основы промышленного синтеза серной кислоты контактным способом.
  107. 1901 Э. Демарсе открыл редкоземельный элемент европий.
  108. 1903 М. С. Цвет заложил основы метода адсорбционной хроматографии. Э. Фишер установил, что белки построены из альфа-аминокислот; осуществил первые синтезы пептидов.
  109. 1905 А. Вернер предложил современный вариант длинной формы графического изображения периодической системы элементов.
  110. 1907 Ж. Урбэн открыл редкоземельный элемент лутеций, последний из стабильных редкоземельных элементов.
  111. 1908 В. Оствальдом (лауреат Нобелевской премии 1909 г.) разработаны основы технологии производства азотной кислоты каталитическим окислением аммиака.

112. 1909 С. Серенсен ввел водородный показатель рН .И. Лэнгмюр (лауреат Нобелевской премии 1932 г.) разработал основы современного учения об адсорбции.
113. 1910 С.В.Лебедев получил первый образец синтетического бутадиенового каучука.
114. 1911 Э. Резерфорд (лауреат Нобелевской премии 1908 г.) предложил ядерную (планетарную) модель атома.
115. 1913 Н. Бор (лауреат Нобелевской премии 1922 г.) сформулировал основные постулаты квантовой теории атома, согласно которой электроны в атоме обладают определенной энергией и вследствие этого могут вращаться в электронной оболочке лишь на определенных энергетических уровнях.К. Фаянс и Ф.Содди (лауреат Нобелевской премии 1921 г.) сформулировали закон радиоактивных сдвигов (тем самым структура радиоактивных семейств была увязана со структурой периодической системы элементов).А. Ван ден Брук высказал предположение, что номер элемента в периодической системе численно равен заряду его атома.
116. 1914 Р. Мейер предложил помещать все редкоземельные элементы в побочной подгруппе III группы периодической системы.
117. 1915 И. Штарк ввел понятие "валентные электроны"
118. 1916 В. Коссель и Г. Льюис разработали теорию атомной связи и ионной связи.Н.Д.Зелинским сконструирован противогаз.
119. 1919Э. Резерфорд (лауреат Нобелевской премии 1908 г.) осуществил первую ядерную реакцию искусственного превращения элементов.
120. 1920 Важнейшие исследования строения атома, приведшие к современным представлениям о модели атома. В этих исследованиях участвовали Л. Де Бройль (лауреат Нобелевской премии 1929 г.) (волновая природа электрона), Э. Шредингер (лауреат Нобелевской премии 1933 г.) (ввел основное уравнение квантовой механики) , В.Гейзенберг (лауреат Нобелевской премии 1932 г.), М. Дирак (лауреат Нобелевской премии 1933 г.).
121. 1923 Г. Хевеши и Д. Костер открыли гафний. И. Бренстед предложил считать кислотами вещества, отда-

- ющие протоны, а основаниями - вещества, присоединяющие протоны.
122. 1925 В. Паули сформулировал принцип запрета. Г. Уленбек и С. Гоудсмит ввели представление о спине электрона.
  123. 1931 Э. Хюккель заложил основы квантовой химии органических соединений. Сформулировал  $(4n + 2)$  - правило ароматической стабильности, устанавливающее принадлежность вещества к ароматическому ряду. С.В. Лебедев решил проблемы промышленного получения синтетического каучука
  124. 1932 Дж. Чедвик (лауреат Нобелевской премии 1935 г.) открыл нейтрон. Д.Д. Иваненко предложил протонно-нейтронную модель атомного ядра. Л. Полинг (лауреат Нобелевской премии 1954 г.) количественно определил понятие электроотрицательности, предложил шкалу ЭО и выразил зависимость между ЭО и энергией связи атомов.
  125. 1933 П. Блэкетт и Г. Оккиалини открыли позитрон.
  126. 1934 И. и Ж. Кюри (лауреаты Нобелевской премии 1935 г.) открыли явление искусственной радиоактивности. 1937К. Перрье и Э. Сегре открыли новый элемент - первый искусственно синтезированный элемент технеций с  $Z = 43$ .
  127. 1939 М. Перей открыл франций - элемент с  $Z = 87$ . Разработаны технологии промышленных производств искусственных волокон (наилон, перлон)
  128. 1940 Д. Корсон, К. Маккензи, Э. Сегре синтезировали астат ( $Z = 85$ ). Э. Макмиллан (лауреат Нобелевской премии 1951 г.), Ф. Эйблсон синтезировали первый трансурановый элемент нептуний с  $Z = 93$ . Г. Сиборг, Э. Макмиллан (лауреаты Нобелевской премии 1951 г.), Дж. Кеннеди, А. Валь синтезировали плутоний с  $Z = 94$ .
  129. 1944 Г. Сиборг (лауреат Нобелевской премии 1951 г.), Р. Джеймс, А. Гиорсо синтезировали кюрий с  $Z = 96$ . Г. Сиборг выдвинул актиноидную концепцию размещения трансурановых элементов в периодической системе.
  130. 1945 Г. Сиборг (лауреат Нобелевской премии 1951 г.), Р. Джеймс, П. Морган, А. Гиорсо синтезировали америций с  $Z = 95$ .

131. 1947 Э. Чаргафф впервые получил чистые препараты ДНК.
132. 1949 Г. Сиборг (лауреат Нобелевской премии 1951 г.), С. Томпсон, А. Гиорсо синтезировали берклий ( $Z = 97$ ) и калифорний ( $Z = 98$ ). 1951Л. Полинг (лауреат Нобелевской премии 1954 г.) разработал модель полипептидной спирали. В.М. Ключевским сформулировано правило  $(n + 1)$  - заполнения электронных оболочек и подоболочек атомов по мере роста  $Z$ . Т. Кили, П. Посон синтезировали небензойное ароматическое соединение "сэндвичевой" структуры - ферроцен  $(C_5H_5)_2Fe$ . 1952Г. Сиборг (лауреат Нобелевской премии 1951 г.), А. Гиорсо и др. открыли эйнштейний ( $Z = 99$ ) и фермий ( $Z = 100$ ).
133. 1953 Дж. Уотсон и Ф. Крик (лауреаты Нобелевской премии 1962 г.) предложили модель ДНК - двойную спираль из нитей полинуклеотидов, связанных водородными "мостиками". А. Тодд и Д. Браун разработали схему строения РНК. 1954К. Циглер, Дж. Натт (лауреаты Нобелевской премии 1963 г.) предложили смешанные металлоорганические катализаторы для промышленного синтеза полимеров.
134. 1955 Г. Сиборг (лауреат Нобелевской премии 1951 г.) и др. синтезировали менделеевий ( $Z = 101$ ) Н. Н. Семенов и С. Хиншельвуд (лауреаты Нобелевской премии 1962 г.) провели фундаментальные исследования механизма радикальных химических реакций.
135. 1958 Открытие механизма биосинтеза РНК и ДНК А. Корнбергом и С. Очоа (лауреаты Нобелевской премии 1959 г.).
136. 1961 Установлена новая Международная шкала атомных масс - за единицу принята  $1/12$  массы изотопа  $^{12}C$ . А. Гиорсо, Т. Сиккеланд, А. Ларош, Р. Латимер синтезировали лоуренсий ( $Z = 103$ ).
137. 1962 Получены первые соединения инертных газов. 1963Р. Меррифилдом разработан твердофазный метод пептидного синтеза; осуществлен полный синтез инсулина - первый химический синтез белка.
138. 1964-84 гг Г.Н. Флеров с сотр. синтезировал курчатовий ( $Z = 104$ ) (1964), нильсборий ( $Z = 105$ ) (1970); Ю.Ц. Огане-

сян с сотр. получили элементы с  $Z=106$  (1974),  $Z= 107$  (1976),  $Z= 108$  (1982),  $Z= 110$  (1986); П. Армбрустер с сотр. синтезировал элемент с  $Z= 109$  (1984).

Учебное издание

**Апанович** Зинаида Васильевна  
**Лукашенко** Юрий Альфредович

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
И ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ  
ПО ДИСЦИПЛИНЕ « ОБЩАЯ ХИМИЯ»

Учебно-методическое пособие

Ст. корректор Ж.И. Бородина  
Компьютерная вёрстка: З.В. Апанович

Подписано в печать  
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.  
Печать Riso. Усл. печ. л. 8,25. Уч.-изд. л. 9,14  
Тираж ... экз. Заказ №

Учреждение образования  
«Гродненский государственный аграрный университет»  
Л.И. №02330/0133326 от 29.06.2004  
230028, г. Гродно, ул. Терешковой, 28

Отпечатано на технике издательско-полиграфического отдела  
Учреждения образования «Гродненский государственный  
аграрный университет».  
230028, г. Гродно, ул. Терешковой, 28