

И.Г. Карпенко, С.Г. Левина

**РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ  
ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Министерство просвещения Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ГУМАНИТАРНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

И.Г. Карпенко, С.Г. Левина

**РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ  
ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Челябинск

2022

УДК 54(076)(021)

**ББК 24.1я73**

К 26

Карпенко, И.Г. Решение задач по общей и неорганической химии: учебное пособие / И.Г. Карпенко, С.Г. Левина. – Челябинск: Изд-во ЮУрГГПУ, 2022. – 96 с. – Текст: непосредственный.

**ISBN 978-5-907611-30-6**

Пособие предназначено для методического обеспечения лабораторных занятий дисциплины «Общая и неорганическая химия» основной профессиональной образовательной программы по направлению подготовки 44.03.05 «Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки)» (уровень образования *бакалавр*). Целью пособия является повышение эффективности подготовки студентов к занятиям указанной химической дисциплины и, как следствие, повышению качества усвоения химии.

Учебное пособие поможет учителям химии при проведении уроков, факультативных занятий; будет полезно учителям, работающим в классах с углубленным изучением химии, так как содержит задачи разного уровня сложности: от простейших до олимпиадных.

Рецензенты: В.В. Авдин, д-р хим. наук, профессор ЮУрГУ  
А.А. Сутягин, канд. хим. наук, доцент ЮУрГГПУ

**ISBN 978-5-907611-30-6**

© Карпенко И.Г., 2022

© Левина С.Г., 2022

© Издательство Южно-Уральского  
государственного гуманитарно-  
педагогического университета, 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

ОТ СОСТАВИТЕЛЕЙ	5
1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	
Задания для теоретической подготовки	9
Примеры выполнения типовых заданий	10
Вариант контрольной работы	16
2. ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ	
Задания для теоретической подготовки	17
Примеры выполнения типовых заданий	17
Вариант контрольной работы	22
3. ХИМИЧЕСКИЙ ЭКВИВАЛЕНТ	
Задания для теоретической подготовки	23
Примеры выполнения типовых заданий	23
4. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА	
Задания для теоретической подготовки	26
Примеры выполнения типовых заданий	27
Вариант контрольной работы	39
5. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ	
Задания для теоретической подготовки	40
Примеры выполнения типовых заданий	41
Вариант контрольной работы	53

6. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	
Задания для теоретической подготовки	55
Примеры выполнения типовых заданий	55
Вариант контрольной работы	63
7. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	
Задания для теоретической подготовки	65
Примеры выполнения типовых заданий	65
Вариант контрольной работы	73
8. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ	
Задания для теоретической подготовки	74
Примеры выполнения типовых заданий	74
Вариант контрольной работы	78
9. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	
Задания для теоретической подготовки	80
Примеры выполнения типовых заданий	80
Вариант контрольной работы	85
10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	
Задания для теоретической подготовки	87
Примеры выполнения типовых заданий	87
Вариант контрольной работы	93
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	94

## ОТ СОСТАВИТЕЛЕЙ

*Хорошо было бы, если бы мудрость была такого свойства, что могла бы переливаться из того человека, который полон ею, в того, в котором ее нет... Но горе в том, что для восприятия чужой мудрости нужна прежде всего самостоятельная работа.*

*Л.Н. Толстой*

Главные признаки, которые отличают конкурентноспособного специалиста:

1. Прочные знания основ наук.
2. Глубокие, действенные и гибкие знания по своей специальности.
3. Умения и навыки самообразования, позволяющие быстро и эффективно пополнять знания по своей и смежным специальностям.

Именно умение самостоятельно работать, приобретать знания определяют успехи в делах по всем дисциплинам. Необходимо с первых дней учебы в вузе научиться приобретать знания разумными способами, прилагать специальные усилия по овладению рациональными приемами работы.

При изучении фундаментальных дисциплин, к которым относится общая и неорганическая химия, все большее значение как инструмента усвоения учебного материала приобретает самостоятельная внеаудиторная работа.

Курс общей и неорганической химии играет важную роль в подготовке будущего учителя химии, поскольку он начинает и завершает изучение дисциплин предметного блока.

Успешное усвоение данной дисциплины во 2–3 семестрах является фундаментом для изучения всех последующих химических дисциплин.

Цель изучения курса общей и неорганической химии – *сформировать понятие о многообразии неорганических соединений, взаимосвязи их состава, строения, свойств и реакционной способности, об основных закономерностях химической формы движения материи.*

Настоящее пособие направлено на развитие навыков самостоятельной работы студентов первого–второго курсов. Пособие охватывает основные разделы общей химии. Содержание пособия соответствует программе курса общей и неорганической химии, изучаемого в педагогических вузах по профилю «Биология. Химия».

В пособие включены основная и дополнительная литература, вопросы для теоретической подготовки, примеры выполнения заданий, образцы контрольных работ.

Подготовка студентов к каждому лабораторно-практическому или семинарскому занятию состоит из двух этапов. Во-первых, необходимо внимательно прочесть и тщательно продумать теоретические вопросы, просмотреть список рекомендованной литературы и подобрать ее. Во-вторых, изучить литературу, прочитать и усвоить лекционные записи, затем прорешать задания для самостоятельной работы, используя при необходимости справочники и задачки.

Если при подготовке к занятию тот или иной вопрос окажется труднопонимаемым и после проработки литературы

останется неясным, необходимо взять его на заметку и обратиться за консультацией к преподавателю.

В пособии присутствует список литературы, которую необходимо использовать при изучении курса, – учебники, учебные пособия, справочники, сборники задач и упражнений.

При работе над каждой темой студент начинает свою самостоятельную подготовку к занятию с выполнения заданий для теоретической подготовки. В пособии указаны вопросы для подготовки и основная рекомендуемая литература по данной теме. Студент должен по предлагаемой ему программе прочитать и усвоить лекционный материал, а также изучить предлагаемые литературные источники по данной теме.

Задачи для самостоятельного решения выполняются либо при подготовке к занятию по данной теме, либо после проведения занятия (по усмотрению преподавателя). Задания предлагаются в шести вариантах. Каждый студент в течение всего периода обучения выполняет свой вариант. Номер варианта назначает преподаватель. В пособии представлены задания двух уровней сложности. Варианты 1–5 содержат задания, для выполнения которых студенту потребуются знания, умения и навыки, предусмотренные программой по общей и неорганической химии для химических специальностей педагогических университетов и квалификационной характеристикой специалиста. Вариант 6 содержит задания повышенного уровня сложности, предназначенные для наиболее подготовленных и любознательных студентов.

В случае затруднений при решении задач необходимо изучить примеры выполнения заданий, в которых приведены способы решения наиболее трудных задач с подробными пояснениями. Они приведены в конце каждой темы после задач для самостоятельного решения. В случае дальнейших затруднений

можно воспользоваться сборниками задач, помещенными в списке рекомендуемой литературы, или обратиться за консультацией к преподавателю.

После изучения каждой темы проводится контроль текущей самостоятельной и аудиторной работы студентов с целью оценки качества (уровня) усвоения. Контроль проводится в основном в форме письменных контрольных работ с последующим собеседованием. В пособии в конце каждой темы приведены образцы таких контрольных работ, которые студенты могут использовать для подготовки.

Желаем успеха! Помните, что только систематическая, целенаправленная, каждодневная самостоятельная работа является залогом успешного усвоения курса общей и неорганической химии и всех последующих химических дисциплин.

# 1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## Задания для теоретической подготовки

1. Простые и сложные вещества. Степень окисления атома элемента в соединении. Составление формул бинарных соединений по известным степеням окисления.

2 Классификация простых веществ.

3 Основные классы неорганических соединений.

4. Оксиды: определение, классификация, номенклатура, методы получения, важнейшие химические свойства.

5. Гидроксиды, их классификация.

6. Кислоты: определение, классификация, номенклатура, методы получения, диссоциация, важнейшие химические свойства.

7 Основания: определение, классификация, номенклатура, методы получения, диссоциация, важнейшие химические свойства.

8. Амфотерные гидроксиды: определение, номенклатура, методы получения, диссоциация, важнейшие химические свойства.

9. Соли: определение, классификация, номенклатура. Методы получения кислых, средних (нормальных) и основных солей. Диссоциация. Важнейшие свойства.

10. Генетическая связь между основными классами неорганических соединений.

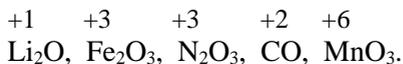
## Примеры выполнения типовых заданий

*Задача 1.* Объяснить термин «соответствует» (оксиду соответствует гидроксид, или наоборот). Написать формулы гидроксидов, соответствующих следующим оксидам:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Определить, какие оксиды соответствуют следующим гидroxидам:  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{Re}(\text{OH})_3$ ,  $\text{HReO}_4$ .

*Решение:*

Соответствующие друг другу оксид и гидроксид образованы одним и тем же элементом в одной и той же степени окисления.

В первую очередь определяем степень окисления атома элемента, образующего оксид:



Определяем характер оксида и форму соответствующего ему гидроксида, кислоты или основания:

+1

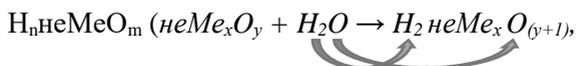
$\text{Li}_2\text{O}$ : Li – металл, низкая степень окисления ( $< +3$ ), оксид основной, ему соответствует гидроксид-основание, форма  $\text{Me}^{+n}(\text{OH})_n$ .

+3

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ : Fe – металл, промежуточная степень окисления (+3, +4), оксид амфотерный, ему соответствует амфотерный гидроксид, форма  $\text{Me}^{+n}(\text{OH})_n$ .

+3

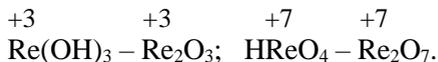
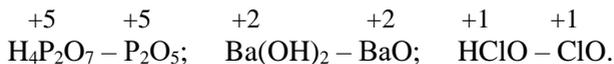
$\text{N}_2\text{O}_3$ : N – неметалл, оксид кислотный, ему соответствует гидроксид-кислота, форма:



Если необходимо, индексы можно сократить.



Записываем формулы соответствующих гидроксидам оксидов по степени окисления атома элемента в оксиде и гидроксиде (должны быть одинаковыми):



*Задача 2.* Все ли оксиды способны непосредственно взаимодействовать с водой? Если нет, то как определить, взаимодействует ли данный оксид с водой? Написать уравнения возможных реакций взаимодействия оксидов с водой, указать характер оксидов и образующихся гидроксидов:

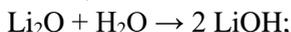
а) лития, б) железа (II), в) азота (III).

*Решение:*

С водой реагируют только те оксиды, которым соответствуют РАСТВОРИМЫЕ гидроксиды (кислоты или основания).

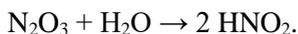
Определяем характер оксида, формулу соответствующего ему гидроксида и по таблице растворимости кислот, оснований и солей смотрим, растворим ли соответствующий оксиду гидроксид. Если гидроксид растворим, то записываем уравнение реакции взаимодействия оксида с водой:

а) оксид лития –  $\text{Li}_2\text{O}$ , основной, ему соответствует гидроксид  $\text{LiOH}$ , он растворим, следовательно, оксид лития с водой взаимодействует:



б) оксид железа (II) –  $\text{FeO}$ , основной, ему соответствует гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , он нерастворим, следовательно, оксид железа (II) с водой не взаимодействует;

в) оксид азота (III) –  $\text{N}_2\text{O}_3$ , кислотный, ему соответствует гидроксид-кислота  $\text{HNO}_2$ , она растворима, следовательно, оксид азота (III) с водой взаимодействует:



**Задача 3.** Назвать следующие кислоты:  $\text{HPO}_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , записать формулы образуемых этими кислотами анионов и дать им название.

*Решение:*

Рассмотрим построение систематического названия кислот и анионов, ими образуемых (таблица 1.1):

Таблица 1.1 – Принцип построения систематического названия кислот и анионов

Часть слова	Кислота	Анион, соль
1. Корень	От русского названия элемента	От латинского названия элемента
2. Суффикс		
а) высшая СО	<b>-н:</b> азотная; <b>-ов:</b> хромовая; <b>-ев:</b> кремниевая	<b>-ат:</b> нитрат; хромат; силикат
б) невысшая положительная СО	<b>-ист:</b> азотистая; сернистая	<b>-ит:</b> нитрит; сульфит
в) отрицательная СО (бескислородная кислота)	Добавляется часть слова <b>-оводородная кислота:</b> хлороводородная кислота	<b>-ид:</b> хлорид; нитрид
3. Приставка (определяется по числу молекул воды, присоединившихся к оксиду при образовании кислоты, то есть по степени гидратации кислоты)		
а) к оксиду присоединено несколько молекул воды (наиболее гидратированная кислота)	<b>орто-:</b> $\text{H}_4\text{SnO}_4$ ортооловянная	<b>орто-:</b> орто-станнат
б) к оксиду присоединено минимум воды (наименее гидратированная кислота)	<b>мета-:</b> $\text{H}_2\text{SnO}_3$ метаоловянная	<b>мета-:</b> мета-станнат

Определим степень окисления кислотообразующего элемента, его степень окисления в кислоте, степень гидратации кислоты и составим название каждого соединения:

+3

а)  $\text{HPO}_2$  – степень окисления фосфора невысшая положительная, кислота наименее гидратирована – метафосфористая кислота.

+5

б)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – степень окисления фосфора высшая, кислота наиболее гидратирована – ортофосфорная кислота.

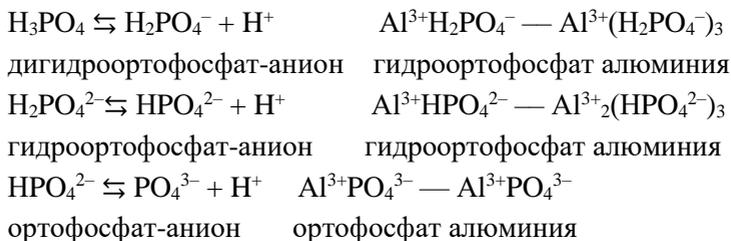
В соответствии с основностью кислоты (количеству кислотных атомов водорода, способных замещаться на атомы металлов) составим формулы анионов и дадим им название:

а)  $\text{HPO}_2$  – кислота одноосновная, анион  $\text{PO}_2^-$ , метафосфит-анион;

б)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – кислота трехосновная, анион  $\text{PO}_4^{3-}$ , ортофосфат-анион.

**Задача 4.** Написать уравнения ступенчатой диссоциации ортофосфорной кислоты. Назвать образовавшиеся при диссоциации анионы. Составить формулы солей, образованных полученными анионами и катионом алюминия. Назвать соли.

*Решение:*



*Задача 5.* Написать формулы и названия всех возможных солей, образованных гидроксидом алюминия и серной кислоты.

*Решение:*

Напишем уравнения диссоциации указанных кислоты и основания:



Составим различные комбинации ионов, образованных при диссоциации кислоты и основания, учитывая, что одновременно в состав соли не могут входить ионы водорода и гидроксид-анионы. Определим индексы в формулах:

а)  $\text{Al}^{3+}\text{SO}_4^{2-}$  —  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  сульфат алюминия (средняя соль);

б)  $\text{Al}^{3+}(\text{HSO}_4)^-$  —  $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$  гидросульфат алюминия (приставка гидро- показывает наличие иона водорода в анионе – кислая соль);

в)  $(\text{AlOH})^{2+}\text{SO}_4^{2-}$  —  $\text{AlOHSO}_4$  сульфат гидроксиалюминия (приставка гидроксо- показывает наличие гидроксид-анионов в катионе – основная соль);

г)  $(\text{Al(OH)}_2)^+\text{SO}_4^{2-}$  —  $(\text{Al(OH)}_2)_2\text{SO}_4$  сульфат дигидроксиалюминия (основная соль).

Объединение  $\text{HSO}_4^-$  с  $\text{Al(OH)}_2^+$  или  $\text{AlOH}^{2+}$  невозможно, так как соль одновременно кислой и основной быть не может ( $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ , образовавшаяся вода выходит из состава соли).

## Вариант контрольной работы

1. Какие гидроксиды соответствуют следующим оксидам:  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{BaO}$ . Записать уравнения возможных реакций этих оксидов с водой.

2. Записать формулы и названия всех возможных солей гидроксида аммония и серной кислоты.

3. Осуществить следующие превращения:

Нитрат магния  $\rightarrow$  гидроксид магния  $\rightarrow$  нитрат гидроксида магния  $\rightarrow$  нитрат магния.

## 2. ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ

### Задания для теоретической подготовки

1. Повторить понятия: моль, молярная масса, молярный объем газа.

2. Вспомнить единицы измерения давления, объема, температуры, массы, количества вещества в системе СИ.

3. Повторить формулировки и математические выражения следующих законов:

а) Бойля-Мариотта;

б) Гей-Люссака;

в) Шарля;

г) Авогадро;

д) объединенный газовый закон (уравнение состояния газов);

е) уравнение Менделеева-Клапейрона.

При каких условиях выполняются эти законы?

4. Рассмотрите по учебнику (см. рекомендуемую литературу) законы Дальтона для смеси газов.

### Примеры выполнения типовых заданий

*Задача 1.* Дана газовая смесь, содержащая CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> в молярном отношении 2:1:4:3. Определить:

а) объем смеси, содержащей 600 л горючих газов;

б) массу смеси, содержащей 40 л негорючих газов;

в) массу негорючих газов, содержащихся в 5 м<sup>3</sup> смеси;

г) объем горючих газов, содержащихся в 200 кг смеси (н.у.).

*Решение:*

При решении задачи необходимо использовать такие понятия, как молярная доля  $x$  (2.1) и объемная доля  $\phi$  (2.2) газа в газовой смеси.

$$x = \frac{v_i}{\sum v_i} = \frac{v_i}{V_{\text{ОБЩ}}}, \quad (2.1)$$

$$\phi = \frac{V_i}{\sum V_i} = \frac{V_i}{V_{\text{ОБЩ}}}, \quad (2.2)$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{V_1}{V_2}.$$

где  $v_i$  – количество вещества газа в смеси;

$V_{\text{ОБЩ}}$  – количество вещества всех газов в смеси.

где  $V_i$  – объем газа в смеси; ;

$V_{\text{ОБЩ}}$  – общий объем газов в смеси.

Молярные и объемные доли равны, поскольку по закону Авогадро:

а) Горючие газы: CO и H<sub>2</sub>.

$$\phi(\text{CO и H}_2) = \frac{V(\text{CO}) + V(\text{H}_2)}{V(\text{смеси})} = \frac{6V}{10V} = 0,6.$$

$$V(\text{смеси}) = \frac{V(\text{CO}) + V(\text{H}_2)}{\phi(\text{CO и H}_2)} = \frac{600 \text{ л}}{0,6} = 1000 \text{ л} = 1 \text{ м}^3.$$

б) Негорючие газы: CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>.

$$\phi(\text{CO}_2 \text{ и N}_2) = \frac{V(\text{CO}_2) + V(\text{N}_2)}{V(\text{смеси})} = \frac{4V}{10V} = 0,4.$$

$$V(\text{смеси}) = \frac{V(\text{CO}_2) + V(\text{N}_2)}{\phi(\text{CO}_2 \text{ и N}_2)} = \frac{40 \text{ л}}{0,4} = 100 \text{ л}.$$

$$\begin{aligned} \bar{M}(\text{смеси}) &= \frac{v(\text{CO}) \times M(\text{CO}) + v(\text{CO}_2) \times M(\text{CO}_2) + v(\text{H}_2) \times M(\text{H}_2) + v(\text{N}_2) \times M(\text{N}_2)}{v(\text{CO}) + v(\text{CO}_2) + v(\text{H}_2) + v(\text{N}_2)} = \\ &= \frac{2 \text{ моль} \times 28 \text{ г/моль} + 1 \text{ моль} \times 44 \text{ г/моль} + 4 \text{ моль} \times 2 \text{ г/моль} + 3 \text{ моль} \times 28 \text{ г/моль}}{2 \text{ моль} + 1 \text{ моль} + 4 \text{ моль} + 3 \text{ моль}} = \\ &= 19,2 \text{ г/моль} \end{aligned}$$

$$v(\text{смеси}) = \frac{V_{\text{см}}}{V_{\text{М}}} = \frac{100 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 4,46 \text{ моль.}$$

$$m(\text{смеси}) = v(\text{смеси}) \cdot M_{\text{СР}} = 4,46 \text{ моль} \cdot 19,2 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} = 85,71 \text{ г.}$$

$$\text{в) } \varphi(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V(\text{смеси})} = \frac{1V}{10V} = 0,1.$$

$$V(\text{CO}_2) = V(\text{смеси}) \cdot \varphi(\text{CO}_2) = 5 \text{ м}^3 \cdot 0,1 = 0,5 \text{ м}^3 = 500 \text{ л}$$

$$V(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{смеси}) + V(\text{N}_2)}{\varphi(\text{CO}_2 \text{ и } \text{N}_2)} = \frac{40 \text{ л}}{0,4} = 100 \text{ л.}$$

$$v(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_{\text{М}}} = \frac{500 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 22,32 \text{ моль.}$$

$$m(\text{CO}_2) = v(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2) = 22,32 \text{ моль} \cdot 44 \text{ г/моль} = 982,14 \text{ г.}$$

$$\varphi(\text{N}_2) = \frac{V(\text{N}_2)}{V(\text{смеси})} = \frac{3V}{10V} = 0,3.$$

$$V(\text{N}_2) = V(\text{смеси}) \cdot \varphi(\text{N}_2) = 5 \text{ м}^3 \cdot 0,3 = 1,5 \text{ м}^3 = 1500 \text{ л}$$

$$v(\text{N}_2) = \frac{V(\text{N}_2)}{V_{\text{М}}} = \frac{1500 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 66,96 \text{ моль.}$$

$$m(\text{N}_2) = v(\text{N}_2) \cdot M(\text{N}_2) = 66,96 \text{ моль} \cdot 28 \text{ г/моль} = 1875 \text{ г.}$$

$$V(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{смеси}) + V(\text{N}_2)}{\varphi(\text{CO}_2 \text{ и } \text{N}_2)} = \frac{40 \text{ л}}{0,4} = 100 \text{ л.}$$

$$m(\text{CO}_2 \text{ и } \text{N}_2) = 982,14 \text{ г} + 1875 \text{ г} = 2857,14 = 2,86 \text{ кг.}$$

$$\text{г) } v(\text{смеси}) = \frac{m(\text{смеси})}{M_{\text{СР}}(\text{смеси})} = \frac{200 \cdot 10^3 \text{ г}}{19,2 \text{ г/моль}} = 10416,67 \text{ моль.}$$

$$V(\text{см}) = v(\text{смеси}) \cdot V_{\text{М}} = 10416,67 \text{ моль} \cdot 22,4 \frac{\text{л}}{\text{МОЛЬ}} = 233333,31 \text{ л} = 233,3 \text{ м}^3.$$

$$V(\text{горюч. газов}) = V(\text{смеси}) \cdot \varphi(\text{горюч. газов}) = 5233,3 \text{ м}^3 \cdot 0,6 = 140 \text{ м}^3.$$

*Задача 2.* В сосуд емкостью 1 л ввели 250 мл водорода, 100 мл кислорода и 150 мл азота (объемы газов измерены при температуре 0°С и давлении 101,3 кПа). Определить парциальное давление каждого газа и общее давление в сосуде, если температура в сосуде повысилась до 91°С.

*Решение:*

Задачу можно решать двумя способами.

*1 способ – решение через молярный объем газа.*

Так как первоначально газы находились при нормальных условиях (0 °С и 101,3 кПа), то можно определить количество вещества каждого газа  $v$  по формуле (2.3):

$$v = \frac{V}{V_M}, \quad (2.3)$$

где  $V$  – объем газа,

$V_M$  – молярный объем газа, причем при нормальных условиях  $V_M = 22,4$  л/моль.

Тогда:

$$v(\text{H}_2) = 0,250 \text{ л} : 22,4 \text{ л/моль} = 0,0112 \text{ моль},$$

$$v(\text{O}_2) = 0,100 \text{ л} : 22,4 \text{ л/моль} = 0,0045 \text{ моль},$$

$$v(\text{N}_2) = 0,150 \text{ л} : 22,4 \text{ л/моль} = 0,0067 \text{ моль}.$$

Зная количество вещества каждого газа, его температуру и учитывая, что каждый газ стал занимать объем  $V = 1$  л, можно рассчитать парциальное давление каждого газа  $p$  по уравнению Менделеева–Клапейрона (2.4):

$$p \cdot V = v \cdot R \cdot T, \quad (2.4)$$

где  $V$  – объем газа, м<sup>3</sup>;

$v$  – количество вещества, моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К;

$T$  – температура, К.

Преобразовав формулу (2.4), получаем выражение (2.5)

$$p = \frac{v \cdot R \cdot T}{V}. \quad (2.5)$$

Поскольку  $R$  выражена в единицах системы СИ, необходимо выразить все остальные величины в единицах той же системы: объем  $V$  ( $\text{м}^3$ ); количество вещества  $\nu$  (моль); температура  $T$  (К); тогда давление получим в Па.

Определим парциальное давление каждого газа:

$$p(\text{H}_2) = (0,0112 \text{ моль} \cdot 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 364 \text{ К}) : 10^{-3} \text{ м}^3 = 3,388 \cdot 10^4 \text{ Па} = 33,9 \text{ кПа.}$$

$$p(\text{O}_2) = (0,0045 \text{ моль} \cdot 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 364 \text{ К}) : 10^{-3} \text{ м}^3 = 1,36 \cdot 10^4 \text{ Па} = 13,6 \text{ кПа.}$$

$$p(\text{N}_2) = (0,0067 \text{ моль} \cdot 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 364 \text{ К}) : 10^{-3} \text{ м}^3 = 2,03 \cdot 10^4 \text{ Па} = 20,3 \text{ кПа.}$$

Общее давление в системе  $p_{\text{общ}}$  равно сумме парциальных давлений всех газов ( $p_i$ ), входящих в состав смеси (I закон Дальтона) (2.6):

$$p_{\text{общ}} = \sum p_i. \quad (2.6)$$

Рассчитаем общее давление в системе:

$$p_{\text{общ}} = p(\text{H}_2) + p(\text{O}_2) + p(\text{N}_2),$$

$$p_{\text{общ}} = 33,9 + 13,6 + 20,23 = 67,8 \text{ кПа.}$$

### *II способ*

Поскольку количество вещества каждого газа при их смешении не изменяется (в условии не указано, что при смешении протекает химическая реакция), то для расчета можно использовать объединенное уравнение газового состояния (2.7):

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2} \quad (2.7)$$

Приняв  $p_1 = 101,3$  кПа,  $T_1 = 273$  К ( $0^\circ \text{C}$ ),  $V_1$  – первоначальный объем каждого газа,  $V_2$  – объем, занимаемый каждым газом в смеси (1 л),  $T_2 = 364$  К, найдем из (2.7) парциальное давление  $p_2$  каждого газа в смеси (2.8):

$$p_2 = \frac{p_1 \cdot V_1 \cdot T_2}{T_1 \cdot V_2}. \quad (2.8)$$

Выразив величины  $V_1$  и  $V_2$  в одних и тех же единицах (л), а давление  $p_1$  – в Па, получим для каждого газа:

$$p_2(\text{H}_2) = (101300 \text{ Па} \cdot 0,250 \text{ л} \cdot 364 \text{ К}) : (273 \text{ К} \cdot 1 \text{ л}) = 33766,7 \text{ Па} = 33,8 \text{ кПа};$$

$$p_2(\text{O}_2) = (101300 \text{ Па} \cdot 0,100 \text{ л} \cdot 364 \text{ К}) : (273 \text{ К} \cdot 1 \text{ л}) = 13506,7 \text{ Па} = 13,5 \text{ кПа};$$

$$p_2(\text{N}_2) = (101300 \text{ Па} \cdot 0,150 \text{ л} \cdot 364 \text{ К}) : (273 \text{ К} \cdot 1 \text{ л}) = 20260 \text{ Па} = 20,2 \text{ кПа}.$$

Из парциальных давлений водорода, кислорода и азота находим общее давление так же, как и при решении по I способу.

### **Вариант контрольной работы**

1. Во сколько раз отличается плотность азота от плотности водорода при одинаковых условиях?

2. В баллоне емкостью 10 л находится газ при температуре 27 °С. Вследствие утечки давление в баллоне снизилось на 4,2 кПа. Сколько молекул вышло из баллона, если температура осталась прежней?

### 3. ХИМИЧЕСКИЙ ЭКВИВАЛЕНТ

#### Задания для теоретической подготовки

1. Эквивалент вещества. Фактор эквивалентности.
2. Молярная масса и молярный объем эквивалента.
3. Эквивалент простого вещества.
4. Эквивалент сложных веществ: оксидов, кислот, оснований, солей в реакциях обмена и окислительно-восстановительных реакциях.
5. Закон эквивалентов.

#### Примеры выполнения типовых заданий

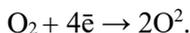
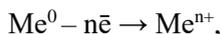
*Задача 1.* При нагревании 20,06 г металла было получено 21,66 г оксида. Определить молярную массу эквивалентов металла и установить, о каком металле идет речь.

*Решение:*

Запишем уравнение реакции окисления металла кислородом:



Для определения фактора эквивалентности веществ покажем переход электронов:



В окислительно-восстановительных реакциях фактор эквивалентности  $f$  равен отношению единицы к количеству отданных или принятых частицей электронов.

$$f(\text{Me}) = 1/n; \quad f(\text{O}_2) = 1/4;$$

По закону эквивалентов (3.1) количества эквивалентов веществ, участвующих в реакции, равны:

$$v(1/n \text{ Me}) = v(1/4 \text{ O}_2). \quad (3.1)$$

$$v(1/n \text{ Me}) = \frac{m(\text{Me})}{M(1/n \text{ Me})}; \quad v(1/4 \text{ O}_2) = \frac{m(\text{O}_2)}{M(1/4 \text{ O}_2)};$$

$$\frac{m(\text{Me})}{M(1/n \text{ Me})} = \frac{m(\text{O}_2)}{M(1/4 \text{ O}_2)};$$

$$M(1/n \text{ Me}) = \frac{m(\text{Me}) \cdot M(1/4 \text{ O}_2)}{m(\text{O}_2)};$$

$$M(1/4 \text{ O}_2) = M(\text{O}_2) \cdot f(\text{O}_2) = 32 \text{ г/моль} \cdot 1/4 = 8 \text{ г/моль};$$

$$m(\text{O}_2) = m(\text{Me}_x\text{O}_y) - m(\text{Me}) = 21,66 - 20,06 = 1,6 \text{ г};$$

$$M(1/n \text{ Me}) = \frac{20,06 \cdot 8}{1,6} = 100,3 \text{ г/моль}.$$

Молярную массу атома элемента можно определить по формуле (3.2):

$$M(\text{Me}) = \frac{M(f\text{Me})}{f(\text{Me})}, \quad (3.2)$$

где  $M(f \text{ Me})$  – молярная масса эквивалента вещества;

$f(\text{Me})$  – фактор эквивалентности.

Но фактор эквивалентности нам неизвестен, поэтому находим его методом подбора.

а) пусть степень окисления металла в оксиде равна +1, тогда:

$$f(\text{Me}) = 1; \quad M(\text{Me}) = \frac{M(f\text{Me})}{f(\text{Me})} = \frac{100,3}{1} = 100,3 \frac{\text{г}}{\text{моль}};$$

б) пусть степень окисления металла в оксиде равна +2,

тогда:

$$f(\text{Me}) = 1/2 = 0,5; \quad M(\text{Me}) = \frac{M(\text{fMe})}{f(\text{Me})} = \frac{100,3}{0,5} = 200,6 \frac{\text{г}}{\text{моль}};$$

в) пусть степень окисления металла в оксиде равна +3,

тогда:

$$f(\text{Me}) = 1/3; \quad M(\text{Me}) = \frac{M(\text{fMe})}{f(\text{Me})} = \frac{100,3}{1/3} = 300,9 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Определим металл: наиболее близка к табличным значениям молярная масса, определенная в пункте б. Эта молярная масса соответствует ртути. Ртуть действительно образует оксид, в котором проявляет степень окисления +2, то есть совпадает и фактор эквивалентности  $1/2$ .

## 4. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

### Задания для теоретической подготовки

1. Открытия, доказавшие сложность структуры атома. Первые модели атома: модель Томпсона, планетарная модель Резерфорда.

2. Элементарные частицы – протоны, нейтроны, электроны.

3. Атомные ядра, их строение. Заряд ядра. Массовое число. Понятие о химическом элементе. Изотопы. Относительная атомная масса химического элемента.

4. Ядерные реакции. Законы сохранения в ядерных реакциях. Реакции радиоактивного распада.

5. Корпускулярно-волновая природа излучения. Формула Планка. Двойственная природа электрона. Гипотеза де Бройля.

6. Принцип неопределенности В. Гейзенберга. Уравнение Шредингера. Физический смысл  $\psi$ -функции. Понятие об электронном облаке (атомной орбитали).

7. Атом водорода. Квантовые числа для электрона в атоме, их физический смысл и значения. Механизм возникновения атомных спектров.

8. Принципы заполнения электронных оболочек много-электронных атомов:

а) принцип Паули;

б) принцип минимума энергии;

в) правила Клечковского;

г) правило Гунда.

9. Периодический закон Д.И. Менделеева. Структура периодической системы.

10. Связь электронных структур атомов с их положением в периодической системе. Причина периодичности. Валентные электроны для атомов s-, p-, d-, и f-элементов.

11. Свойства атомов и их изменение в периодической системе элементов Д. И. Менделеева:

- а) радиусы атомов;
- б) энергия ионизации атома;
- в) энергия сродства к электрону;
- г) электроотрицательность.

### **Примеры выполнения типовых заданий**

#### ***Атомные ядра. Изотопы. Ядерные реакции***

*Задача 1.* Рассчитать относительную атомную массу элемента аргона Ag, если природный аргон состоит из смеси изотопов  $^{36}_{18}\text{Ag}$  (0,34 %);  $^{38}_{18}\text{Ag}$  (0,06 %) и  $^{40}_{18}\text{Ag}$  (99,6 %).

*Решение:*

Цифры в скобках около символа каждого изотопа означают молярную долю данного изотопа в природной смеси (или долю от общего числа атомов). Она обозначается  $x$  и определяется по формуле (4.1):

$$x_i = \frac{v_i}{\sum v_i} = \frac{N_i}{\sum N_i}, \quad (4.1)$$

где  $x_i$  – молярная доля для каждого компонента смеси;

$v_i$  – количество вещества данного компонента в природной смеси;

$N_i$  – число атомов данного компонента (изотопа) в природной смеси;

$\Sigma$  – сумма данных величин.

Если молярная доля выражена в процентах, то полученные по формуле (4.1) величины умножены на 100.

Слева от символа элемента указано массовое число изотопа (цифра вверху) и заряд ядра атома элемента (цифра внизу).

Известно, что относительная атомная масса элемента равна среднему арифметическому от массовых чисел природной смеси изотопов. Учитывая молярные доли каждого изотопа в природной смеси, получаем формулу (4.2) для расчета средней атомной массы:

$$A_r = A_{\text{CP}} = \frac{\sum(x_i \cdot A_i)}{\sum x_i}, \quad (4.2)$$

где  $A_i$  – массовое число каждого изотопа.

Или (4.3):

$$A_r = A_{\text{CP}} = \frac{(A_1 \cdot N_1 + A_2 \cdot N_2 + \dots)}{(N_1 + N_2 + \dots)} = \frac{\sum(A_i \cdot N_i)}{\sum N_i}. \quad (4.3)$$

Рассчитываем по этой формуле (4.2) относительную атомную массу аргона, учитывая, что молярные доли даны в процентах, и сумма всех молярных долей равна 100:

$$A_r = A_{\text{CP}} = \frac{(A_1 \cdot x_1 + A_2 \cdot x_2 + A_3 \cdot x_3)}{(x_1 + x_2 + x_3)}.$$

$$A_r = A_{\text{CP}} = \frac{(36 \cdot 0,34 + 38 \cdot 0,06 + 40 \cdot 99,6)}{100} = 39,98.$$

Так как в смеси преобладает изотоп  $^{40}_{18}\text{Ar}$ , то относительная атомная масса близка к массовому числу данного изотопа.

*Задача 2.* Природная медь состоит из смеси изотопов  $^{63}_{29}\text{Cu}$  и  $^{65}_{29}\text{Cu}$ . Относительная атомная масса меди  $A_r = 63,548$ . Определить молярную долю каждого изотопа в природной смеси.

*Решение:*

Пусть молярная доля изотопа  $^{63}_{29}\text{Cu}$  равна  $x_1$ , молярная доля изотопа  $^{65}_{29}\text{Cu}$  равна  $x_2$ .

Так как  $x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$ ;  $x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$ , то  $x_1 + x_2 = 1$ , откуда

$$x_1 = 1 - x_2.$$

$$\text{Тогда } A_r = \frac{(A_1 \cdot x_1 + A_2 \cdot x_2)}{(x_1 + x_2)} = A_1 \cdot x_1 + (1 - x_1)A_2;$$

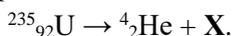
$$A_r = A_1 \cdot x_1 + A_2 - x_1 \cdot A_2 = x_1(A_1 - A_2) + A_2;$$

$$x_1 = \frac{(A_r - A_2)}{(A_1 - A_2)} = \frac{63,548 - 65}{63 - 65} = \frac{1,452}{2} = 0,726; x_2 = 0,274.$$

*Задача 3.* Изотоп  $^{235}\text{U}$  подвергается радиоактивному распаду, испуская  $\alpha$ -частицу. Полученное в результате распада тяжелое ядро также подвергается радиоактивному распаду, но с испусканием  $\beta$ -частицы. Написать уравнения данных ядерных реакций и определить продукты радиоактивного распада.

*Решение:*

Запишем уравнение для первой из данных в условии ядерных реакций. Для каждой из частиц укажем заряд и массовое число. Заряд ядра урана определяем по периодической системе. Учтем, что  $\alpha$ -частица – это ядро атома гелия, то есть заряд ее равен 2, а массовое число 4. Получаем:



Заряд и массовое число «дочернего» ядра **X** определяем, исходя из законов сохранения. В ядерных реакциях выполняются законы сохранения:

- а) энергии;
- б) заряда;
- в) массового числа.

Исходя из двух последних законов, определяем заряд и массовое число ядра **X**.

$$Z = 92 - 2 = 90.$$

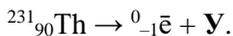
Этот порядковый номер соответствует элементу торию Th:

$$A = 235 - 4 = 231.$$

Получаем:



Аналогично определяем продукты второй ядерной реакции. Учитываем, что  $\bar{\beta}$ -частица – это электрон. Заряд его равен  $-1$ , а масса намного меньше массы атомных ядер, поэтому условно можно принять ее равной нулю. Получаем:

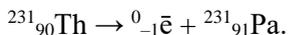


Из законов сохранения находим для ядра У:

$Z = 90 - (-1) = 91$  (порядковый номер элемента протактиния  ${}_{91}\text{Pa}$ );

$$A = 231 - 0 = 231.$$

Получаем:



*Задача 4.* Радиоактивный ряд урана  ${}^{235}_{92}\text{U}$  заканчивается устойчивым изотопом свинца  ${}^{207}_{82}\text{Pb}$ . Определить число  $\alpha$ - и  $\beta$ -распадов в этом ряду.

*Решение:*

Учтем, что при  $\alpha$ -распаде массовое число уменьшается на 4 единицы, а заряд ядра – на 2 единицы. При  $\beta$ -распаде массовое число не изменяется, а заряд ядра увеличивается на 1 (см. пример 3). Поэтому по изменению массового числа определяем число  $\alpha$ -распадов:

$$n(\alpha) = \frac{A_{\text{НАЧ}} - A_{\text{КОН}}}{4} = \frac{235 - 207}{4} = 7.$$

Но при 7  $\alpha$ -распадах заряд ядра должен уменьшиться на 14 единиц. Он же уменьшился всего на  $(92 - 82) = 10$  единиц. Следовательно, произошло еще 4  $\beta$ -распада, в результате которых заряд ядра каждый раз увеличивался на единицу.

## *Строение электронных оболочек атомов*

*Задача 1.* Показать, в чем сходство и отличие в свойствах электронов, находящихся на подуровнях  $3p$  и  $4p$ .

*Решение:*

Свойства электронов в атоме определяются набором квантовых чисел. Для электрона, находящегося на подуровне  $3p$ , определены значения квантовых чисел:  $n = 3$  и  $l = 1$ .

Возможные значения других квантовых чисел:  $m_l = 0, -1, +1$ ;  $m_s = \pm 1/2$ .

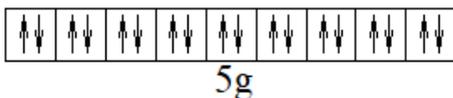
Для электрона, находящегося на одной из орбиталей подуровня  $4p$ , определены квантовые числа  $n = 4$ ;  $l = 1$ . Возможные значения других квантовых чисел:  $m_l = 0, -1, +1$ ;  $m_s = \pm 1/2$ .

Учитывая, что главное квантовое число  $n$  характеризует общий запас энергии электрона и радиус электронного облака (орбитали), приходим к выводу, что по этим свойствам данные орбитали отличны друг от друга ( $n = 3$  и  $n = 4$ ). Орбитальное квантовое число  $l$  характеризует форму электронного облака (орбитали). Так как для обеих орбиталей  $l = 1$ , то форма их одинакова (объемная «восьмерка», или гантель). Значения других квантовых чисел – магнитного  $m_l$  (характеризующего ориентацию орбитали относительно внешнего электрического или магнитного поля) и спинового  $m_s$  – неизвестны. Поэтому ориентация этих орбиталей во внешнем поле и их спины могут быть одинаковы, а могут быть и различны.

*Задача 2.* Рассчитать максимально возможное число электронов на гипотетическом подуровне  $5g$ .

*Решение:*

Для данного подуровня заданы значения квантовых чисел:  $n = 5$  и  $l = 4$ . Находим возможные значения других квантовых чисел. Магнитное квантовое число принимает значения:  $m_l = 0, -1, +1, -2, +2, -3, +3, -4, +4$ , т.е. всего  $2l + 1 = 9$  значений. Следовательно, на данном подуровне может быть 9 орбиталей. Согласно принципу Паули, на каждой орбитали могут максимально находиться не более двух электронов в соответствии со значениями спинового квантового числа  $m_s = \pm 1/2$ . Следовательно, максимально на подуровне  $5g$  может находиться  $2 \cdot 9 = 18$  электронов, что можно условно изобразить схемой:



или  $5g^{18}$ .

*Задача 3.* Определить, выделение или поглощение энергии происходит при переходе электрона с подуровня  $5s$  на подуровень  $4f$  в многоэлектронном атоме.

*Решение:*

Как известно, при переходе электрона из одного состояния в другое энергия выделяется, если энергия исходного состояния  $E_{нач}$  больше, чем энергия конечного состояния  $E_{кон}$ . Если же  $E_{нач} < E_{кон}$ , то происходит поглощение энергии.

В многоэлектронном атоме энергия электрона определяется значениями квантовых чисел  $n$  и  $l$ . Для качественного сопоставления энергий электрона на подуровнях  $5s$  и  $4f$  воспользуемся правилами Клечковского. Найдем для каждого из подуровней сумму квантовых чисел  $n$  и  $l$ :

для подуровня 5s:  $n = 5, l = 0, n + l = 5$ ;

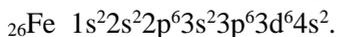
для подуровня 4f:  $n = 4, l = 3, n + l = 7$ .

Чем выше сумма  $n + l$ , тем выше энергия электрона, следовательно,  $E_{5s} < E_{4f}$ . Поэтому при переходе  $5s \rightarrow 4f$  происходит поглощение энергии.

*Задача 4.* Написать электронные формулы: а) атома железа Fe, б) иона  $Fe^{2+}$ . Определить максимальную ковалентность атома железа.

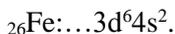
*Решение:*

а) общее количество электронов в атоме равно порядковому номеру данного элемента в периодической системе Д.И. Менделеева. Для железа порядковый номер 26. Распределение электронов по уровням и подуровням зависит от максимально возможного числа электронов на них, определяемого принципом Паули, и от порядка заполнения, определяемого принципом минимума энергии. Порядок заполнения подуровней можно определить, пользуясь правилами Клечковского. Учитывая эти данные, получаем электронную формулу железа:

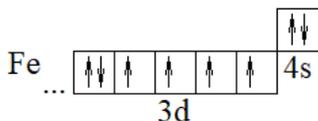


В последнюю очередь заполняется электронами 3d-подуровень, поэтому железо – d-элемент. Определим его максимальную ковалентность (спин-валентность). Согласно теории ВС, ковалентность определяется числом неспаренных электронов в атоме элемента.

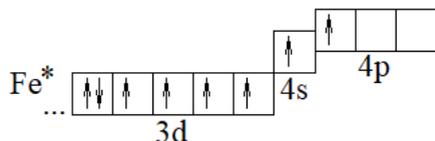
У d-элементов валентными являются s-электроны внешнего ns- и d-электроны предвнешнего (n-1)d-подуровней. У железа это 3d- и 4s-электроны. Следовательно, конфигурация валентных электронов атома железа:



Покажем распределение валентных электронов по орбиталям. При этом учтем правило Гунда (правило максимального спина).

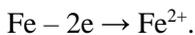


Для определения максимальной ковалентности определим возможность перехода одного или нескольких валентных электронов в возбужденное состояние. При химических реакциях, как правило, возможен переход электронов с подуровня на подуровень в пределах одного энергетического уровня, поэтому в данных условиях не возможен переход  $3d \rightarrow 4p$ , зато возможен переход  $4s \rightarrow 4p$ . В возбужденном состоянии атом железа имеет следующую конфигурацию валентных электронов:

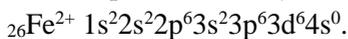


В таком состоянии атом имеет 6 неспаренных электронов, следовательно, максимальная ковалентность атома железа равна 6;

б) определим электронную формулу иона  $Fe^{2+}$ . Для получения такого иона необходимо от атома железа отнять 2 электрона:



В первую очередь «отщепляются» электроны, обладающие максимальной энергией. Как правило, это электроны, находящиеся на внешнем энергетическом уровне. В атоме железа это 4s-электроны, поэтому электронная формула иона железа:



*Задача 5.* Определить период, группу, подгруппу и порядковый номер элемента, если:

а) конфигурация валентных электронов в атоме элемента:  $\dots 4d^2 5s^2$ ;

б) в электронной оболочке атома элемента имеется один бр-электрон.

*Решение:*

а) по конфигурации валентных электронов определяем, что это d-элемент (заполняется d-подуровень четвертого энергетического уровня). Внешний уровень пятый, следовательно, элемент находится в 5 периоде. Общее число валентных электронов на подуровнях ns и (n-1)d у d-элементов, как правило, равно номеру группы периодической системы, в которой находится элемент. Следовательно, элемент находится в IV группе, d-элементы образуют побочные подгруппы, поэтому данный элемент – цирконий  ${}_{40}\text{Zr}$ .

б) подуровень 4p заполняется на внешнем энергетическом уровне атома после подуровня 4s. Следовательно, полная конфигурация валентных электронов данного атома:  $\dots 4s^2 4p^1$ .

По номеру внешнего энергетического уровня определяем период (четвертый), по общему числу валентных электронов – группу (третья). Судя по конфигурации валентных электронов, это p-элемент (заполняется p-подуровень внешнего энергетического уровня). Поэтому данный элемент находится в главной подгруппе. Следовательно, этот элемент – галлий  ${}_{31}\text{Ga}$ .

**Свойства атомов элементов периодической системы  
Д.И. Менделеева**

*Задача 1.* Объяснить, атом какого элемента – ванадия или мышьяка – имеет больший радиус. Ответ подтвердить числовыми данными.

*Решение:*

Сравнить радиусы атомов элементов можно по их положению в периодической системе. Атомы ванадия и мышьяка находятся в одной и той же (пятой) группе, но в разных подгруппах. Сравнить элементы различных подгрупп очень сложно, так как их свойства изменяются неодинаково. Однако у этих элементов есть еще один общий признак – они находятся в одном и том же периоде (четвертом). В периоде слева направо радиусы атомов ( $r$ ) уменьшаются в соответствии с формулой (4.4):

$$r = \frac{K \cdot n^2}{Z}, \quad (4.4)$$

где  $K$  – постоянная;

$n$  – главное квантовое число (у ванадия и мышьяка для электронов внешнего уровня оно одинаково и равно 4);

$Z$  – порядковый номер элемента.

Поскольку порядковый номер мышьяка  ${}_{33}\text{As}$  больше, чем ванадия  ${}_{23}\text{V}$ , то радиус атома ванадия больше. Величины радиусов атомов можно найти в справочниках. Находим:  $r(\text{V}) = 134$  пм,  $r(\text{As}) = 118$  пм.

*Задача 2.* Определить, какой из элементов побочной подгруппы VIII группы является наименее активным восстановителем.

*Решение:*

d-элементы VIII группы – это три триады элементов: Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt.

Характеристикой восстановительных свойств атомов является энергия ионизации  $I$ , зависящая от заряда атомного ядра  $Z$  и радиуса атома  $r$  согласно (4.5):

$$I = \frac{K_1 \cdot Z^2}{r}, \quad (4.5):$$

где  $K_1$  – постоянная.

В побочных подгруппах сверху вниз заряд атомного ядра возрастает, а радиус атома сначала несколько возрастает, а затем остается приблизительно постоянным в результате эффекта  $f$ -сжатия. Принимая  $r \approx \text{const}$ , получаем, что с увеличением заряда ядра энергия ионизации возрастает. Поэтому самые неактивные восстановители среди данных элементов находятся в 6 периоде. Это Os, Ir, Pt. Определим наименее активный восстановитель среди этих трех элементов. По периоду слева направо происходит уменьшение радиуса атомов и увеличение заряда атомного ядра. Оба эти фактора вызывают увеличение энергии ионизации, поэтому наименее активным восстановителем должна быть платина. Для подтверждения приводим количественные значения энергии ионизации:

Элемент	Fe	Co	Ni	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
$I_1$ , эВ	7,89	7,87	7,64	7,37	7,48	8,34	8,5	9,1	8,9

Некоторое нарушение общей закономерности, например, при переходе от иридия к платине, объясняется влиянием тонкой структуры электронной оболочки атома.

*Задача 3.* Ионизация атома водорода происходит при поглощении кванта УФ-излучения с длиной волны  $\lambda = 91,4$  нм. Определить энергию ионизации атома водорода, выразить ее в Дж/атом, кДж/моль и эВ/атом.

*Решение:*

Ионизация атома происходит в том случае, если энергия поглощенного кванта электромагнитного излучения ( $E$ ) равна энергии ионизации атома ( $I$ ) (4.6):

$$E = I. \quad (4.6)$$

Энергия кванта электромагнитного излучения  $E$  равна (4.7):

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad (4.7)$$

где  $h$  – постоянная Планка, равная  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с;

$\nu$  – частота излучения,  $c^{-1}$ ;

$c$  – скорость света в вакууме, равная  $3 \cdot 10^8$  м/с;

$\lambda$  – длина волны, м.

Скомбинируем формулы (4.6) и (4.7), получаем (4.8):

$$I = \frac{h \cdot c}{\lambda}. \quad (4.8)$$

Выражаем все величины в единицах системы СИ. Учитывая, что  $\lambda = 91,4$  нм =  $9,14 \cdot 10^{-8}$  м, получаем:

$$I = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot c \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{9,14 \cdot 10^{-8} \text{ м}} = 2,173 \cdot 10^{-18} \text{ (Дж)}.$$

Мы получили энергию ионизации, выраженную в Дж/атом. Выразим ее в Дж/моль. 1 моль содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов ( $N_A$  – постоянная Авогадро). Тогда  $I$  (Дж/моль) =  $2,173 \cdot 10^{-18}$  (Дж) ·  $N_A = 2,173 \cdot 10^{-18}$  (Дж) ·  $6,02 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$  =  $13,08 \cdot 10^5$  Дж/моль = 1308 кДж/моль.

Выразим  $I$  в эВ/атом. Вспомним, что  $1$  эВ =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Дж. Тогда:

$$I(\text{эВ/атом}) = \frac{I(\text{Дж/атом})}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/эВ}} = \frac{2,173 \cdot 10^{-18} \text{ Дж/атом}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/эВ}} = 13,6 \text{ эВ/атом}.$$

## Вариант контрольной работы

1. Определить, выделяется или поглощается энергия при переходе электрона: а)  $5p \rightarrow 4s$ , б)  $6p \rightarrow 5f$ , в)  $4d \rightarrow 5p$ , г)  $5s \rightarrow 6p$ .

2. Записать электронную формулу атома хлора. Определить ковалентность атома в нормальном и возбужденном состояниях.

3. Написать электронную формулу атома иттрия  ${}_{39}\text{Y}$ . Определить максимальную ковалентность атома.

4. Записать конфигурацию валентных электронов для атома  ${}_{56}\text{Ba}$ . Найти ковалентность атома в нормальном и возбужденном состояниях.

5. Определить период, группу, подгруппу и порядковый номер элемента, если электронная оболочка его атома включает конфигурацию  $\dots 5p^2$ .

6. Из атома натрия получить ион  $\text{Na}^+$ . Написать электронные формулы атома натрия и иона  $\text{Na}^+$ .

7. Какой из элементов второго периода имеет наименьший радиус атома? Почему?

8. Какой из элементов побочной подгруппы VI группы является наименее активным восстановителем? Ответ обосновать.

9. Закончить уравнение ядерной реакции:



## 5. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

### Задания для теоретической подготовки

1. Типы химической связи.
2. Ковалентная связь. Теория валентных связей ВС.
3. Механизм образования ковалентной связи – обменный и донорно-акцепторный.
4. Свойства ковалентной связи:
  - а) энергия связи;
  - б) длина связи;
  - в) кратность связи;
  - г) полярность ковалентной связи, дипольный момент связи, эффективный заряд атома в молекуле;
  - д) поляризуемость ковалентной связи;
  - е) насыщаемость ковалентной связи;
  - ж) направленность ковалентной связи;
  - з) понятие о гибридизации атомных орбиталей, основные типы гибридизации;
  - и) пространственная структура молекул;
  - к)  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи.
5. Дипольный момент и полярность многоатомных молекул.
6. Основные положения метода МО ЛКАО. Образование и свойства молекул с точки зрения метода МО ЛКАО. Диа- и парамагнетика.
7. Ионная связь как предельный случай ковалентной полярной связи, ее особенности.

8. Межмолекулярное взаимодействие. Его виды. Влияние ММВ на свойства веществ.

9. Водородная связь, её особенности.

10. Кристаллическое и аморфное состояние вещества. Типы кристаллических решеток твердых тел.

### **Примеры выполнения типовых заданий**

*Задача 1.* Определить геометрическую структуру (пространственное строение) молекулы  $\text{POCl}_3$ .

*Решение:*

Чтобы определить пространственное строение молекул по методу валентных связей (ВС), необходимо выполнить следующие операции.

1. На основе электронной структуры атомов, входящих в состав молекулы, определить их возможную ковалентность (см. предыдущую тему).

2. Определив ковалентность, построить графическую (структурную) формулу молекулы или молекулярного иона.

Для молекул, имеющих делокализованные  $\pi$ -связи, используется одна из резонансных структур.

3. Определить общее число ковалентных связей, а также число  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, образуемых центральным атомом.

4. По общему числу ковалентных связей определить ковалентность центрального атома и записать электронно-графическую формулу его атома, соответствующую проявляемой им ковалентности (нормальное или возбужденное состояние атома).

5. Определить, какие из валентных электронов (орбиталей) центрального атома используются для образования  $\sigma$ -, а какие  $\pi$ -связей.

$\pi$ -связи образуются электронами с максимальной энергией, и при этом – негибризованными («чистыми»)  $p$ - или  $d$ -электронами.

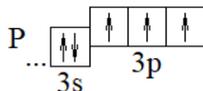
6. Определим, будет ли происходить гибридизация электронов, образующих  $\sigma$ -связи. Гибрилизуются орбитали, содержащие неспаренные электроны и принадлежащие различным подуровням ( $s$ -,  $p$ -,  $d$ -). Кроме того, в гибридизации могут принимать участие орбитали, занятые неподеленными электронными парами. Это наблюдается у элементов, имеющих малые радиусы атомов (элементы 2-го периода – азот, кислород, фтор; элементы VII–VIII групп 3-го и последующих периодов).

7. По конфигурации электронов, образующих  $\sigma$ -связи, определить пространственное строение данной молекулы (молекулярного иона).

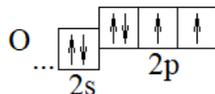
Изобразить эту структуру. Следует учесть, что неподеленная электронная пара занимает больше места, чем электронные пары связей, что приводит к некоторому искажению валентных углов. Указать величину валентных углов.

Применим данный алгоритм к молекуле  $\text{POCl}_3$ .

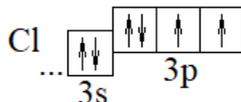
Из конфигурации валентных электронов определяем ковалентность каждого атома:



Ковалентность равна трем в нормальном состоянии и пяти в возбужденном.



Ковалентность атома кислорода равна двум.



Ковалентность атома хлора равна единице в нормальном состоянии; 3, 5, 7 – в возбужденном.

Учитывая ковалентность атомов, можно предложить две наиболее вероятные структурные формулы (рисунок 5.1):

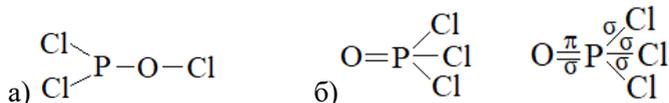
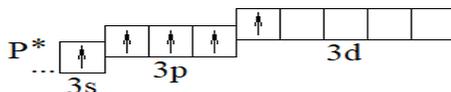


Рисунок 5.1 – Структурные формулы  $\text{POCl}_3$

По некоторым соображениям (связи  $\text{P}-\text{Cl}$  и  $\text{P}=\text{O}$  более прочны, так как более полярны, чем связи  $\text{O}-\text{Cl}$ ) выбираем структуру, описываемую формулой (б).

Согласно этой формуле, центральный атом – фосфор. Он образует пять ковалентных связей (четыре  $\sigma$ -связи и одну  $\pi$ -связь).

Следовательно, ковалентность фосфора в данном соединении равна пяти, и его атом находится в возбужденном состоянии:



Один электрон должен образовать  $\pi$ -связь. Очевидно, это  $3d$ -электрон. Остальные четыре валентных электрона, располагающиеся на подуровнях  $3s$  и  $3p$ , должны образовывать  $\sigma$ -связи. Орбитали, занятые этими электронами, гибридизуются, тип гибридизации –  $sp^3$ .

Следовательно, валентные электроны располагаются по направлению к вершинам тетраэдра; валентные углы  $109^\circ 28'$ .

Изобразим пространственную структуру данной молекулы (рисунок 5.2).

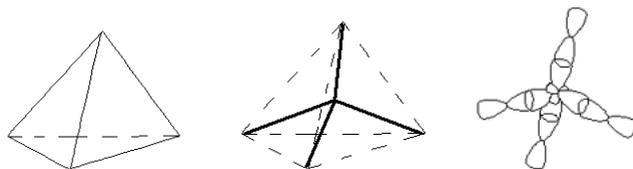


Рисунок 5.2 – Пространственная структура молекулы  $\text{POCl}_3$

*Задача 2.* С помощью метода МО ЛКАО объяснить образование и свойства молекулы  $\text{F}_2$  и молекулярных ионов  $\text{F}_2^+$  и  $\text{F}_2^-$ . Дать сравнительную характеристику свойств этих частиц.

*Решение:*

Для определения строения и свойств молекул по методу МО ЛКАО используем следующую последовательность действий.

1. Определим атомные орбитали (АО) для всех атомов, входящих в состав молекулы.

В данном случае это атомы фтора. Запишем электронную формулу для атома фтора:  $\text{F } 1s^2 2s^2 2p^5$ .

2 Скомбинируем АО исходных атомов и получим молекулярные орбитали (МО). Для качественного решения задачи построим энергетическую диаграмму для атомов фтора и молекулы  $\text{F}_2$ . Следует вспомнить, что энергия орбиталей в многоэлектронном атоме определяется значениями квантовых чисел  $n$  и  $l$ . Поэтому энергия орбиталей, принадлежащих одному и тому же подуровню, одинакова. С увеличением суммы квантовых чисел  $n + l$  энергия подуровня возрастает.

В результате получаем энергетические диаграммы для атомов фтора, представленные на рисунке слева и справа –  $E(\text{AO}_1)$  и  $E(\text{AO}_2)$ . Комбинируем АО. При этом выполняются следующие правила:

- а) из  $N(\text{АО})$  образуется  $N(\text{МО})$ ;
- б) комбинируются между собой орбитали с приблизительно одинаковой энергией;
- в) комбинируются между собой орбитали одинаковой симметрии.

Орбиталь  $1s$  одного атома фтора комбинируется с одинаковой по энергии и по симметрии орбиталью  $1s$  другого атома.

Получаем две МО. При комбинации  $s$ -АО получаются  $\sigma$ -МО: связующая  $\sigma_{\text{св}}$  и разрыхляющая (антисвязывающая)  $\sigma_{\text{р}}$ . Аналогично при комбинации  $2s$ -АО атомов фтора получаем две МО –  $\sigma_{\text{св}}$  и  $\sigma_{\text{р}}$ . При комбинации  $2p$ -АО получаем 6 МО. Две  $p_x$ -АО, расположенные вдоль линии связи, образуют  $\sigma_{\text{св}}$  и  $\sigma_{\text{р}}$ -орбитали. Орбиталь  $p_y$ , комбинируясь с орбиталью  $p_y$  другого атома, образует  $\pi_{\text{св}}$  и  $\pi_{\text{р}}$ -МО. Аналогично происходит комбинация  $p_z$ -орбиталей. Энергия двух  $\pi$ -связующих орбиталей (как и двух  $\pi$ -разрыхляющих) одинакова. В результате получаем энергетическую диаграмму для молекулы  $\text{F}_2$ , изображенную на рисунке 5.3.

3 Заполняем МО электронами. Заполнение происходит по тем же принципам, что и заполнение АО:

- а) по принципу Паули, из которого вытекает, что на одной орбитали максимально помещается два электрона, отличающиеся своими спинами;
- б) по принципу минимума энергии (заполнение МО электронами происходит в порядке возрастания энергии);
- в) по правилу Гунда.

Всего в молекуле  $\text{F}_2$  содержится 18 электронов, по 9 от каждого атома. Они заполняют МО в соответствии с указанными принципами (см. рисунок 5.3).

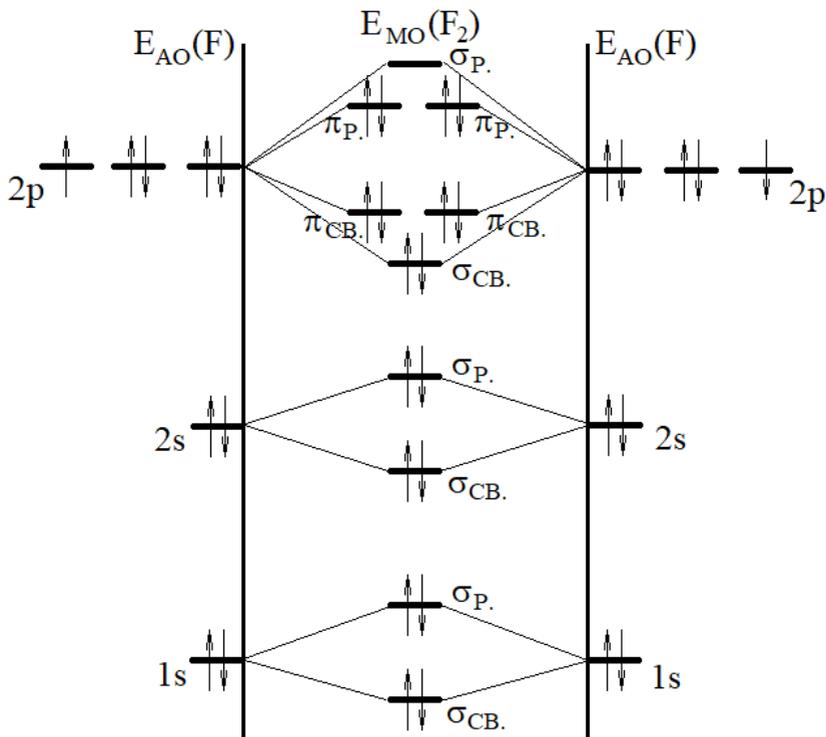


Рисунок 5.3 – Энергетическая диаграмма для молекулы  $F_2$

4. Проанализируем свойства молекулы  $F_2$ :

а) магнитные свойства – в молекуле все электроны спарены (см. рисунок 5.3), следовательно, данная молекула – диамагнетик;

б) кратность (порядок) связи в данной молекуле определяется по формуле (5.1):

$$\text{Кр. св.} = \frac{n_{\text{CB}} - n_{\text{П}}}{2}, \quad (5.1)$$

где  $n_{\text{CB}}$  – общее число электронов на связывающих МО;

$n_{\text{П}}$  – общее число электронов на разрыхляющих МО.

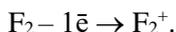
Для молекулы  $F_2$ :

$$\text{Кр. св.} = \frac{10-8}{2} = 1,$$

то есть связь фактически осуществляется одной электронной парой.

Определим строение и свойства молекулярных ионов.

Ион  $F_2^+$  можно получить из молекулы  $F_2$ :



Следовательно, энергетическая диаграмма иона  $F_2^+$  совпадает с диаграммой для молекулы, только на МО размещается не 18, а 17 электронов (рисунок 5.4).

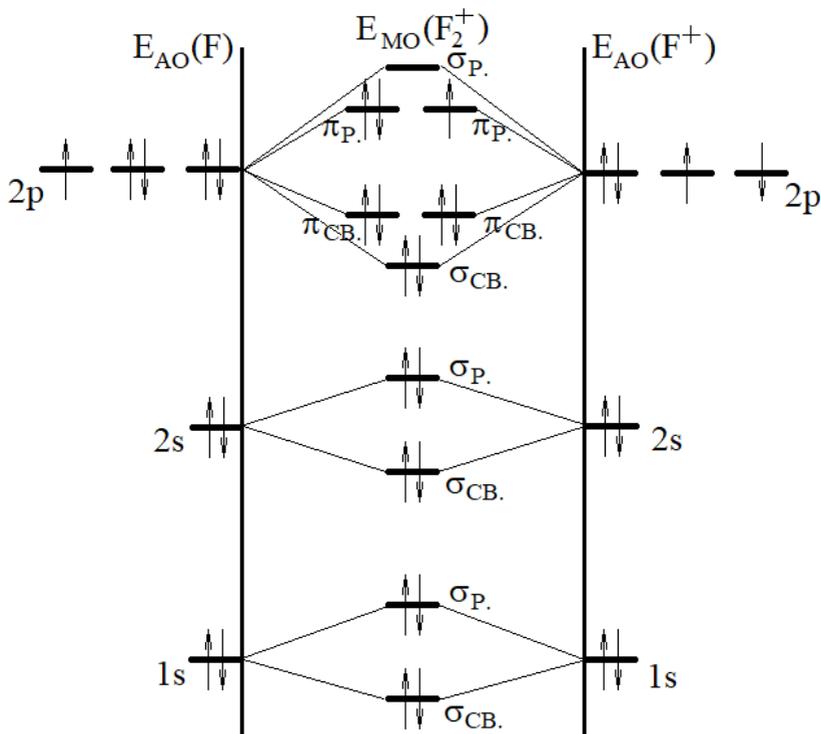


Рисунок 5.4 – Энергетическая диаграмма для молекулярного иона  $F_2^+$

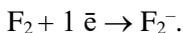
Очевидно, от молекулы отщепляется электрон, находившийся на одной из  $\pi$ -разрыхляющих МО (для его отрыва необходимо затратить наименьшее количество энергии), поэтому образовавшийся ион  $F_2^+$  является парамагнетиком (имеет один неспаренный электрон).

Кратность связи в этом ионе:

$$\text{Кр. св.} = \frac{10-7}{2} = 1,5.$$

Следовательно, ион  $F_2^+$  прочнее, чем молекула  $F_2$ .

Определим строение молекулярного иона  $F_2^-$ . Для его образования молекула  $F_2$  должна присоединить 1 электрон:



Из диаграммы для молекулы  $F_2$  (см. рисунок 5.3) видим, что избыточный электрон будет располагаться на  $\sigma_p$ -МО, которая в молекуле  $F_2$  оставалась не занятой. Поэтому ион  $F_2^-$  также будет парамагнетиком (см. рисунок 5.5).

Кратность связи F-F в этом ионе равна:

$$\text{Кр. св.} = \frac{10-9}{2} = 0,5,$$

то есть ион  $F_2^-$  менее прочен, чем молекула  $F_2$ .

Исходя из полученных данных, дадим сравнительную характеристику частиц.

Кратность связи:  $F_2^+ > F_2 > F_2^-$ .

Прочность связи:  $F_2^+ > F_2 > F_2^-$ .

Кратность связи влияет на длину (межъядерное расстояние) и энергию разрыва связи.

Длина связи:  $F_2^+ < F_2 < F_2^-$ .

Энергия разрыва связи:  $F_2^+ > F_2 > F_2^-$ .

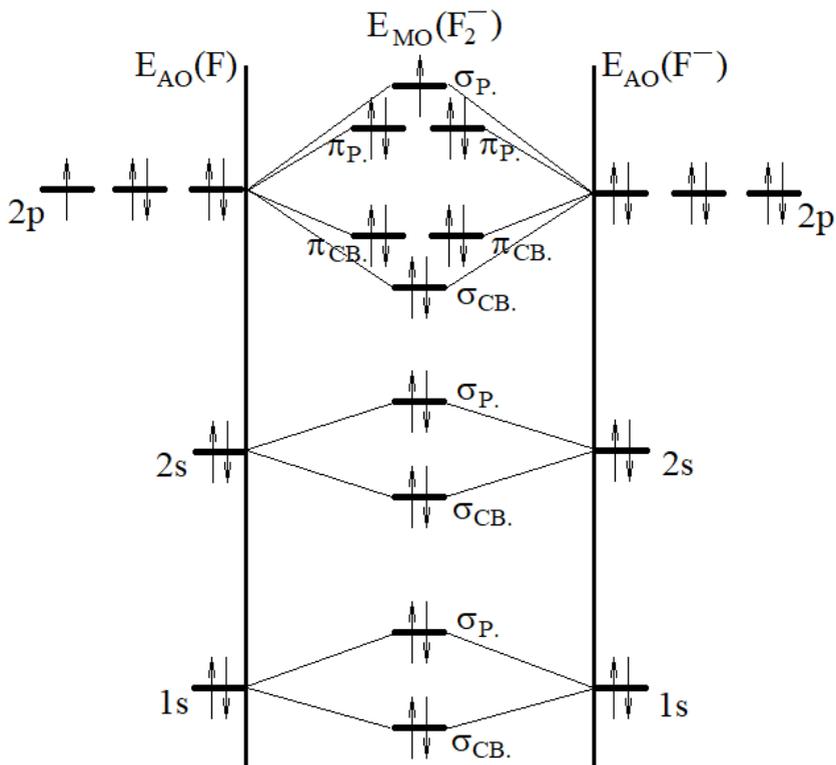


Рисунок 5.5 – Энергетическая диаграмма для молекулярного иона  $F_2^-$

*Задача 3.* На основании нижеприведенных температур плавления некоторых веществ предсказать тип кристаллической решетки данных веществ и характер связи между частицами в кристаллах:

Вещ-во	I <sub>2</sub>	Ca	Si	Xe	BrF <sub>3</sub>	KF	CaO	TiO <sub>2</sub>	BN	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
t <sub>пл.</sub> , °C	114	850	1420	-112	8,8	857	2580	1870	3000	-90

*Решение:*

Рассмотрим сначала простые вещества: Ca, Si, I<sub>2</sub>, Xe. Для простых веществ характерны следующие типы кристаллических решеток:

- металлическая (для металлов);
- атомная;
- молекулярная.

Последние два типа кристаллических решеток характерны для неметаллов.

Из рассматриваемых нами простых веществ кальций – металл, поэтому он должен образовать металлическую кристаллическую решетку.

Ксенон, кремний и йод – неметаллы. Выбор типа кристаллических решеток для этих веществ осуществим, опираясь на данные о температурах плавления. Высокая температура плавления для бора говорит о том, что он образует кристаллическую решетку атомного типа. Невысокие температуры плавления для йода и особенно ксенона указывают на молекулярный тип кристаллических решеток.

Сложные вещества могут образовывать следующие типы решеток:

- а) ионную (характерна для веществ с ионным типом химической связи);
- б) атомную;
- в) молекулярную.

Последние два типа характерны для веществ с ковалентным типом химической связи.

Для определения типа кристаллической решетки  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , CaO, BN,  $\text{TiO}_2$ , KF определяем тип химической связи в данных веществах. Приближенно его можно определить по раз-

ности электроотрицательности ( $\Delta\text{ЭО}$ ) атомов, входящих в состав соединения.

Вещество	$\text{BrF}_3$	$\text{BN}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Cl}_2\text{O}_7$	$\text{KF}$	$\text{CaO}$
$\Delta\text{ЭО}$	1,2	1,0	1,4	0,5	2,7	2,5

Судя по значениям  $\Delta\text{ЭО}$ , ионная связь должна существовать в  $\text{CaO}$  и  $\text{KF}$ , следовательно, эти вещества образуют решетки ионного типа. Это подтверждают и высокие температуры плавления.

В молекулах  $\text{BN}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BrF}_3$  и  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  связь, очевидно, ковалентная. Выбор типа кристаллической решетки сделаем на основе данных по температурам плавления. Нитрид бора  $\text{BN}$  и оксид титана (IV)  $\text{TiO}_2$ , имеющие высокие температуры плавления, очевидно, образуют решетки атомного типа. Связи между частицами – атомами, находящимися в узлах кристаллической решетки, ковалентные.

Оксид хлора (VII)  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  и фторид брома (III)  $\text{BrF}_3$ , имеющие низкие температуры плавления, образуют кристаллические решетки молекулярного типа. В узлах решетки находятся молекулы, связи между которыми осуществляются за счет межмолекулярного взаимодействия.

*Задача 4.* Ниже приведены величины температур кипения галогенов и галогеноводородов:

Вещество	$\text{F}_2$	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$	$\text{HF}$	$\text{HCl}$	$\text{HBr}$	$\text{HI}$
$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	-188	-34	60	184	19,5	-85	-61	-36

Объяснить порядок изменения этих величин в ряду:

а) галогенов; б) галогеноводородов.

*Решение:*

Судя по сравнительно невысоким температурам кипения, температуры плавления должны быть еще ниже и также невысоки. Можно считать, что данные вещества имеют молекулярную кристаллическую решетку. Для веществ с молекулярной структурой температуры плавления и кипения зависят от величины энергии межмолекулярного взаимодействия (ММВ). Последняя, в свою очередь, зависит от полярности и поляризуемости молекул: чем выше полярность молекул (их дипольный момент) и выше поляризуемость, тем больше величина ММВ. Поляризуемость возрастает с увеличением размеров атомов и молекул (длины химической связи) и с увеличением общего числа электронов в молекуле. Часто упрощенно говорят, что поляризуемость возрастает с увеличением относительной молекулярной массы данного вещества.

Молекулы галогенов неполярны, поэтому для них энергия ММВ зависит только от величины поляризуемости. Последняя возрастает от  $F_2$  к  $I_2$  вследствие увеличения длины химической связи и общего числа электронов. Между молекулами этих веществ возможно ММВ только дисперсионного типа, но у  $I_2$  оно достигает значительной величины, поэтому температура кипения  $I_2$  намного выше, чем  $F_2$ .

Молекулы галогеноводородов полярны, поэтому между молекулами этих веществ возможно ММВ всех трех типов – ориентационное, индукционное и дисперсионное.

От  $HCl$  к  $HI$  температуры кипения возрастают. Полярность молекул в этом ряду уменьшается из-за уменьшения  $\Delta EO$ . Поэтому увеличение температур кипения от  $HCl$  к  $HI$  нельзя объяснить изменением полярности. Очевидно, это возрастание объясняется увеличением поляризуемости от  $HCl$  к  $HI$  вследствие увеличения длины связи и общего числа электронов. Сле-

довательно, эффект поляризации в данном случае преобладает. Поскольку поляризуемость  $\text{HBr}$  меньше, чем  $\text{Br}_2$  (меньшее число электронов, меньше размеры молекул), то температура кипения для  $\text{Br}_2$  значительно выше, чем для  $\text{HBr}$ . Аналогичная зависимость наблюдается для  $\text{HCl}$  и  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HI}$  и  $\text{I}_2$ . Закономерность изменения температур кипения в ряду галогеноводородов нарушается для фтороводорода, имеющего самую высокую температуру. Это объясняется тем, что между молекулами  $\text{HF}$  образуются водородные связи, в результате чего жидкий фтороводород существует в виде ассоциатов  $(\text{HF})_n$ . Для перевода такого вещества в газообразное состояние необходимо разорвать водородные связи, энергия разрыва которых значительно выше, чем энергия ММВ.

Итак, для правильного предсказания соотношения температур плавления и кипения веществ молекулярной структуры необходимо учесть следующие факторы:

1. Полярность молекул вещества. При прочих равных условиях полярные молекулы имеют более высокие температуры плавления и кипения, чем неполярные.

2. Поляризуемость молекул. Чем она выше, тем выше температуры.

3. Возможность образования межмолекулярных водородных связей – при наличии таких связей вещества имеют повышенные температуры плавления и кипения.

### **Вариант контрольной работы**

1. Определить тип химической связи в молекулах:  $\text{CsF}$ ;  $\text{NaI}$ ;  $\text{ClF}$ ;  $\text{CO}$ ;  $\text{HCl}$ . Расположить молекулы в ряд в порядке увеличения их дипольного момента.

2 Дипольный момент молекулы  $\text{BrF}$  равен  $0,387 \cdot 10^{-29}$  Кл·м, длина связи 176 пм. Вычислить эффективный заряд атома  $\text{Br}$ .

3. Рассмотреть образование химической связи при взаимодействии  $\text{NH}_3$  и  $\text{BF}_3$ .

4 Описать электронное и пространственное строение молекул  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$  и иона  $\text{NO}_2^-$ . Будут ли молекулы  $\text{AsH}_3$  и  $\text{SOCl}_2$  полярны? Ответ обосновать.

5. Рассмотреть с точки зрения метода МО ЛКАО строение и свойства молекулы  $\text{CF}$ .

6. Как должны изменяться температуры кипения в ряду:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlI}_3$ . Почему? Ответ обосновать.

## 6. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

### Задания для теоретической подготовки

1. Термодинамические системы и их классификация.
2. Тепловой эффект химической реакции. Экзо- и эндотермические реакции. Внутренняя энергия и энтальпия. Их связь с тепловым эффектом реакции.
3. Первый закон термодинамики. Закон Гесса. Условия его применения. Теплоты и энтальпии образования химических соединений. Следствия из закона Гесса.
4. Особенности термохимических уравнений. Методы определения тепловых эффектов химических реакций.
5. Понятие о химическом средстве. Принцип Берглю и его критика.
6. Энтропия как мера вероятности состояния системы. Факторы, определяющие величину энтропии системы. Методы определения энтропии физико-химических процессов. Второй закон термодинамики.
7. Энергия Гиббса, ее физический смысл. Стандартные  $\Delta G$  образования веществ. Методы определения  $\Delta G$  процессов. Обратимые и необратимые процессы.

### Примеры выполнения типовых заданий

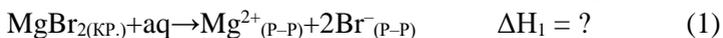
*Задача 1.* При растворении безводного бромида магния в воде выделяется в 9 раз больше тепла, чем при растворении равного по массе количества гексагидрата бромида магния  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Рассчитать теплоту растворения безводного бромида магния и его гексагидрата, если известно, что энтальпии

образования ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Br}^-$  равны соответственно  $-2637$  и  $87$  кДж/моль, а энтальпия кристаллической решетки безводного бромида магния составляет  $2424$  кДж/моль. Рассчитать тепловой эффект реакции получения гексагидрата из безводного бромида магния.

*Решение:*

Определим тепловой эффект реакции растворения безводного бромида магния.

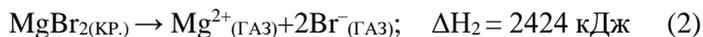
Запишем термохимическое уравнение (1) этого процесса:



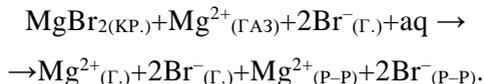
(Символом  $aq$  обычно обозначают большой избыток воды).

Для определения  $\Delta H^0_{298}$  данного процесса запишем термохимические уравнения тех процессов, тепловые эффекты которых заданы в условии задачи. Учтем, что энергия кристаллической решетки – это энергия, необходимая для разделения кристаллической решетки на отдельные, составляющие ее частицы (атомы, молекулы или ионы).

Получим следующие термохимические уравнения (2–4):



Решим эту часть задачи алгебраически. Скомбинируем уравнения (2–4) таким образом, чтобы получить из них уравнение (1). Для этого нужно уравнение (4) умножить на 2 и к полученному результату прибавить уравнения (2) и (3). Получаем:



Приводим подобные члены, получаем:



$$\Delta H = \Delta H_2 + \Delta H_3 + 2\Delta H_4.$$

Сравнивая полученное уравнение с уравнением (1), находим:

$$\Delta H_1 = \Delta H = \Delta H_2 + \Delta H_3 + 2\Delta H_4.$$

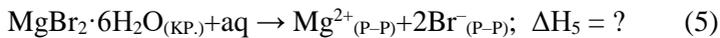
Рассчитываем энтальпию растворения безводного бромида магния:

$$\Delta H_1 = 2424 + (-2637) + 2 \cdot 87 = -39 \text{ кДж.}$$

Определим теплоту растворения гексагидрата  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . По условию она равна  $1/9\Delta H_1 = 1/9(-39) = -4,33 \text{ кДж}$ .

Но это количество теплоты относится к порции гексагидрата бромида магния, масса которого равна молярной массе безводного бромида магния (184 г).

Для определения теплового эффекта растворения гексагидрата бромида магния необходимо найти количество теплоты, выделяющейся при растворении 1 моль этого вещества в соответствии с уравнением (5):



Молярная масса гексагидрата бромида магния равна 256 г/моль. Так как при растворении 184 г изменение энтальпии равно  $-4,33 \text{ кДж}$ , то  $\Delta H$ , соответствующее растворению 256 г, находим из пропорции:

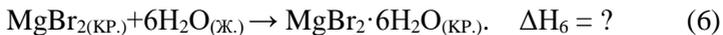
$$\frac{184}{256} = \frac{-4,33}{\Delta H_5},$$

$$\text{откуда } \Delta H_5 = \frac{-4,33 \cdot 256}{184} = -6,03 \text{ кДж,}$$

это и есть  $\Delta H$  для реакции (5).

Последнюю часть задачи – определение  $\Delta H$  перехода безводного бромида магния в гексагидрат – решим графическим путем с помощью энтальпийной диаграммы (рисунок 6.1).

Нам необходимо определить  $\Delta H_6$  процесса (6):



Перепишем необходимые нам уравнения реакций, для которых известны  $\Delta H$ :

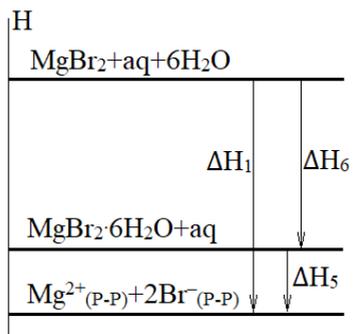
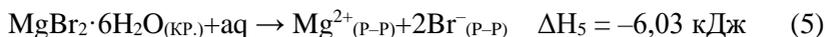
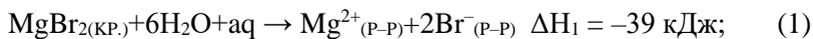


Рисунок 6.1 – Энтальпийная диаграмма

На вертикальной оси диаграммы откладываем на произвольном уровне энтальпию исходных веществ для реакции (1) – ( $\text{MgBr}_{2(\text{кр.})}$  и  $\text{aq}$ ),  $6\text{H}_2\text{O}$  выделим отдельно. Энтальпия продуктов реакции будет иметь меньшее значение, т.к. в этой реакции  $\Delta H < 0$ , т.е.  $H$  продуктов меньше, чем энтальпия исходных веществ. Стрелкой покажем направление протекания реакции (1).

На этой же диаграмме откладываем энтальпии исходных веществ и продуктов реакции (5). Продукты реакций (1) и (5) одинаковы, значение их энтальпий уже нанесено на диаграмму.

Энтальпия исходных веществ для реакции (5) выше, чем энтальпия продуктов ( $\Delta H < 0$ ), но не настолько высока, как для реакции (1), так как по модулю  $|\Delta H_1| > |\Delta H_5|$ .

После этого мы легко находим на диаграмме исходные вещества ( $\text{MgBr}_{2(\text{кр.})} + 6\text{H}_2\text{O}$ ) и продукт  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  реакции (6) ( $\text{aq}$  не вступает в реакцию). Покажем стрелкой направление протекания реакции (6).

Из закона Гесса (согласно рисунку 6.1) получаем:

$$\Delta H_1 = \Delta H_6 + \Delta H_5.$$

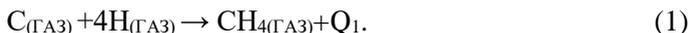
$$\text{Отсюда: } \Delta H_6 = \Delta H_1 - \Delta H_5.$$

$$\Delta H_6 = -39 - (-6,03) = -32,97 \text{ кДж.}$$

*Задача 2.* Рассчитать среднюю энергию связи в молекуле метана, если  $\Delta H_{f,298}^0(\text{CH}_4) = -74,9$  кДж/моль. Энтальпия сублимации графита составляет 715 кДж/моль, а энтальпия диссоциации молекулы водорода равна 432 кДж/моль.

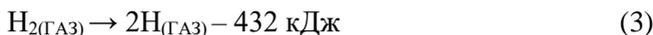
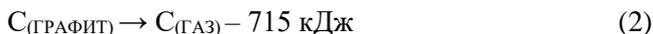
*Решение:*

Чтобы рассчитать среднюю энергию связи ( $E_{\text{св.}}$ ) в молекуле метана, необходимо определить тепловой эффект следующего процесса (1):



В этой реакции атом углерода, соединяясь с четырьмя атомами водорода, образует 4 связи С–Н, поэтому  $Q_1 = 4E_{\text{св.}}(\text{С–Н})$ .

Для решения задачи запишем термохимические уравнения реакций, тепловые эффекты которых указаны в условии. Вместо  $\Delta H$  будем использовать тепловые эффекты ( $Q = -\Delta H$ ). Вспомнив, что такое теплота образования химического соединения, получаем следующие уравнения (2), (3), (4),



Скомбинируем уравнения (2), (3) и (4), чтобы получить из них уравнение (1).

Для этого нужно уравнение (3) умножить на 2, затем сложить результат с уравнением (2) и полученную сумму вычесть из уравнения (4):

$$(1) = (4) - [(3) \cdot 2 + (2)].$$

Получим:

$$\begin{aligned} & \text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} + 2\text{H}_{2(\text{ГАЗ})} - \text{C}_{(\text{ГРАФИТ})} - 2\text{H}_{2(\text{ГАЗ})} = \\ & = \text{CH}_{4(\text{ГАЗ})} - 4\text{H}_{(\text{ГАЗ})} - \text{C}_{(\text{ГАЗ})} + (74,9 + 432 \cdot 2 + 715) \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Приводя подобные члены уравнения, получаем:



Сравнивая это уравнение с уравнением (1), находим, что искомый тепловой эффект  $Q_1 = 1653,9$  кДж.

Тогда средняя энергия связи С–Н в молекуле метана равна

$$E_{\text{СВ}} = \frac{1}{4}Q_1 = \frac{1}{4} \cdot 1653,9 = 413,8 \text{ кДж/моль.}$$

*Задача 3.* Рассчитать  $\Delta H$  и  $\Delta G$  реакции, описываемой уравнением:  $2 \text{PbS} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{PbO} + 2\text{SO}_2$  при температуре 298 К, используя справочные данные.

*Решение:*

Рассчитать  $\Delta H$  и  $\Delta G$  реакции при стандартной температуре 298 К можно, используя стандартные энтальпии образования  $\Delta H^0_{\text{f},298}$  и энергии Гиббса образования  $\Delta G^0_{\text{f},298}$  соединений. Данные величины можно найти в справочниках.

Выписываем значения величин  $\Delta H^0_{\text{f},298}$  и  $\Delta G^0_{\text{f},298}$ , необходимые для решения задачи (вспомним, что для простых веществ  $\Delta H^0_{\text{f},298}$  и  $\Delta G^0_{\text{f},298}$  равны нулю).

Вещество	PbS	PbO	SO <sub>2</sub>
$\Delta H^0_{\text{f},298}$ , кДж/моль	–100,4	–219,3	–298,9
$\Delta G^0_{\text{f},298}$ , кДж/моль	–98,8	–189,1	–300,2

По следствию из закона Гесса получаем уравнение (6.1):

$$\Delta H_{\text{P-ции}} = \sum v_i \Delta H^0_{\text{f},298}(\text{продуктов}) - \sum v_i \Delta H^0_{\text{f},298}(\text{исходных веществ}), \quad (6.1)$$

где  $\Delta H_{\text{P-ции}}$  – изменение энтальпии при протекании химической реакции, кДж;

$\Delta H^0_{\text{f},298}(\text{продуктов})_i$  –  $\Delta H$  образования каждого из продуктов реакции, кДж/моль;

$\Delta H^0_{\text{f},298}(\text{исходных веществ})_i$  –  $\Delta H$  образования каждого из исходных веществ, кДж/моль;

$v_i$  – коэффициент перед формулой данного вещества в уравнении реакции (количество данного вещества), моль.

Рассчитываем по формуле (6.1)  $\Delta H$  данной реакции:

$$\begin{aligned}\Delta H_{P-ции} &= 2\Delta H_{f,298}^0(\text{PbO}) + 2\Delta H_{f,298}^0(\text{SO}_2) - 2\Delta H_{f,298}^0(\text{PbS}) = \\ &= 2 \text{ моль} \cdot (-298,9 \text{ кДж/моль}) - 2 \text{ моль} \cdot (-100,4 \text{ кДж/моль}) = \\ &= -835,6 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

По формуле, аналогичной формуле (6.1), рассчитываем  $\Delta G_{P-ции}$ :

$$\begin{aligned}\Delta G_{P-ции} &= 2\Delta G_{f,298}^0(\text{PbO}) + 2\Delta G_{f,298}^0(\text{SO}_2) - 2\Delta G_{f,298}^0(\text{PbS}) = \\ &= 2 \text{ моль} \cdot (-291,3 \text{ кДж/моль}) + 2 \text{ моль} \cdot (-189,1 \text{ кДж/моль}) + \\ &+ 2 \text{ моль} \cdot (-300,2 \text{ кДж/моль}) - 2 \text{ моль} \cdot (-98,8 \text{ кДж/моль}) = \\ &= -781,0 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Для данной реакции  $\Delta H_{P-ции} < 0$ , следовательно, реакция экзотермическая;  $\Delta G_{P-ции} < 0$ , поэтому данная реакция может протекать самопроизвольно.

*Задача 4.* Не производя расчетов, определить, возможно ли и при каких условиях самопроизвольное протекание реакций, описываемых следующими уравнениями:



*Решение:*

Возможность самопроизвольного протекания (СПП) реакции определяется изменением энергии Гиббса (6.2):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (6.2)$$

где  $\Delta H$  – энтальпия, кДж;

$\Delta S$  – энтропия, кДж/К;

$T$  – абсолютная температура, К.

Условие СПП реакции:  $\Delta G < 0$ .

Следовательно, для каждой из приведенных реакций необходимо определить знак  $\Delta G$ .

а) для реакции  $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$  известен тепловой эффект  $Q = -288,9 \text{ кДж}$ .

Следовательно,  $\Delta H = -Q = +288,9$  кДж, то есть  $\Delta H > 0$ .

Определим знак изменения энтропии качественно, не производя расчетов. Энтропия системы зависит главным образом от двух факторов:

- агрегатного состояния веществ;
- объема системы.

В реакции (а) агрегатное состояние веществ не изменяется (газообразное). Но объем газа при протекании процесса уменьшается (из трех моль газа образуется два моль). Поэтому уменьшается энтропия, то есть  $\Delta S < 0$ .

Определим знак  $\Delta G$  по уравнению Гиббса (6.2):

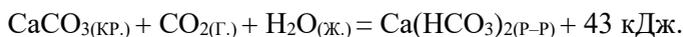
Перепишем уравнение Гиббса в виде алгебраической суммы:

$$\Delta G = \Delta H + (-T\Delta S).$$

$$\begin{array}{c}
 + \quad \underbrace{+ \quad -}_{+} \\
 +
 \end{array}$$

Оба слагаемых положительны (температура всегда положительна), следовательно,  $\Delta G > 0$ , и данная реакция не может протекать самопроизвольно.

Рассмотрим реакцию (б):



Для данной реакции  $\Delta H = -Q = -43$  кДж, то есть  $\Delta H < 0$ .

Качественно определим  $\Delta S$ . В этой реакции изменяется агрегатное состояние веществ – из твердого вещества, жидкости и газа образуется жидкий раствор. Так как энтропия газа намного больше, чем энтропия жидкости (раствора), то для данной реакции  $\Delta S < 0$ .

Определим знак  $\Delta G$ , используя (6.2):

$$\Delta G = \Delta H + (-T\Delta S).$$

$$\begin{array}{c}
 - \quad \underbrace{+ \quad -}_{+} \\
 -
 \end{array}$$

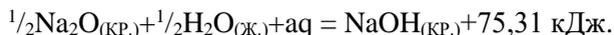
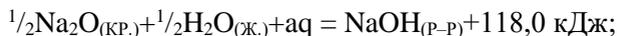
В данном случае первое слагаемое отрицательное ( $\Delta H$ ), второе ( $-T\Delta S$ ) положительное. Знак  $\Delta G$  зависит от модуля этих величин. Модуль величины ( $-T\Delta S$ ) зависит от температуры. При низких температурах  $|\Delta H| > |-T\Delta S|$ , и  $\Delta G < 0$ . В этом случае реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении.

При повышенных температурах  $|\Delta H| < |-T\Delta S|$ ,  $\Delta G > 0$ .

В этом случае прямая реакция не может протекать самопроизвольно, но может протекать обратная реакция. Таким образом, рассматриваемая реакция является обратимой и при пониженных температурах протекает преимущественно слева направо.

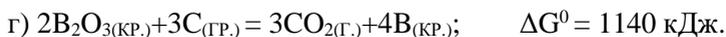
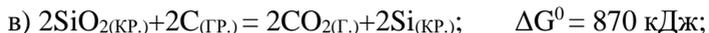
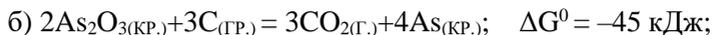
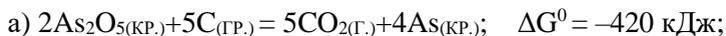
### Вариант контрольной работы

1. На основании термохимических уравнений вычислить тепловой эффект для процесса растворения  $\text{NaOH}_{(\text{кр.})}$  в воде:



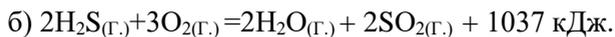
2. Найти  $\Delta H_{f,298}^0$  для  $\text{H}_2\text{O}_2$ , если термохимическое уравнение реакции разложения пероксида водорода имеет вид:  $2\text{H}_2\text{O}_{2(\text{ж.})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж.})} + \text{O}_{2(\text{г.})} - 196 \text{ кДж}$ , а  $\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж.})}) = -286 \text{ кДж/моль}$ . Рассчитать, сколько тепла выделяется (или поглощается) при разложении 17 г  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

3. На основании величин  $\Delta G^0$  (кДж) для нижеприведенных реакций указать, какой (какие) из оксидов способен(ны) самопроизвольно восстанавливаться углем:



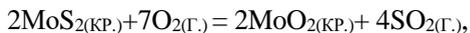
Ответ обосновать.

4. Указать, возможно ли и при каких условиях самопроизвольное протекание следующих реакций:



Ответ обосновать.

5. Рассчитать  $\Delta G^{\circ}$  реакции:



если  $\Delta G^{\circ}_{f,298}$  для  $MoS_2$ ,  $MoO_3$ ,  $SO_2$  равны соответственно:  $-328$ ,  $-669$ ,  $-305$  кДж/моль. Может ли реакция протекать самопроизвольно при  $25^{\circ}C$ ?

## 7. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### Задания для теоретической подготовки

1. Скорость химической реакции, ее определение и факторы, от которых она зависит.

2. Зависимость скорости реакции от концентрации. Закон действия масс для гомогенных одностадийных процессов. Константа скорости. Молекулярность реакции. Кинетика многостадийных процессов. Порядок реакции. Особенности кинетики гетерогенных процессов.

3. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Активные молекулы. Энергия активации. Уравнение Арренуниса.

4. Катализ и катализаторы. Гомогенный и гетерогенный катализ.

5. Химическое равновесие. Константа равновесия для гомогенных и гетерогенных систем, факторы, от которых она зависит.

6. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.

### Примеры выполнения типовых заданий

*Задача 1.* Определить, во сколько раз и как изменится скорость гомогенной реакции  $\text{H}_{2(\text{г.})} + \text{I}_{2(\text{г.})} \rightarrow 2 \text{HI}_{(\text{г.})}$ , если увеличить общее давление в системе в 3 раза (реакцию считать одностадийной).

*Решение:*

Задачу можно решать двумя способами – через концентрации и через парциальные давления газов.

Решим задачу через концентрации.

По закону действия масс для гомогенных одностадийных процессов скорость реакции (7.1)

$$v = k \cdot C(\text{H}_2) \cdot C(\text{I}_2), \quad (7.1)$$

где  $k$  – константа скорости,

$C(\text{H}_2)$  и  $C(\text{I}_2)$  – концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  соответственно, моль/л.

Обозначим скорость в начальный момент времени (до повышения давления) через  $v_1$ , начальные концентрации водорода и йода через  $a$  и  $b$  соответственно. Тогда получаем из (7.1)

$$v_1 = k \cdot a \cdot b.$$

При повышении давления в системе в 3 раза объем системы  $V$  (при прочих постоянных параметрах –  $v$ ,  $m$ ,  $T$ ) должен уменьшиться в 3 раза. Следовательно, в соответствии с формулой расчета молярной концентрации (8.2; с.69) концентрация каждого газа должна увеличиться в 3 раза, и получаем значения для концентраций водорода и йода  $3a$  и  $3b$  соответственно. Тогда скорость реакции после изменения давления составит  $v_2 = k \cdot 3a \cdot 3b = 9k \cdot a \cdot b$ , учтем, что  $k$  – постоянная и не зависит от концентрации.

Определим, во сколько раз изменилась скорость реакции, соотнеся выражения для конечной и начальной скоростей реакций.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{9k \cdot a \cdot b}{k \cdot a \cdot b} = \frac{9}{1},$$

то есть скорость реакции возросла в 9 раз.

*Задача 2.* Гомогенная одностадийная реакция

$2 \text{NO}_{(г.)} + \text{O}_{2(г.)} \rightarrow 2 \text{NO}_{2(г.)}$  протекает при следующих начальных концентрациях веществ:  $C(\text{NO}) = C(\text{O}_2) = 0,010$  моль/л. При данных условиях начальная скорость реакции равна  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л·с. Определить скорость реакции в момент времени, когда прореагировала половина первоначального количества оксида азота (II).

*Решение:*

Согласно закону действия масс, скорость реакции (7.2)

$$v = k \cdot (C(\text{NO}))^2 \cdot C(\text{O}_2), \quad (7.2)$$

где  $k$  – константа скорости,

$C(\text{NO})$  и  $C(\text{O}_2)$  – текущие концентрации  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$ , т.е. концентрации в данный момент времени.

Следовательно, для определения скорости в момент времени, когда прореагировала половина первоначального количества  $\text{NO}$ , необходимо знать значение константы скорости и текущие концентрации исходных веществ. Константу скорости находим из начальной скорости реакции  $v_1$  и начальных концентраций  $C_1(\text{NO})$  и  $C_1(\text{O}_2)$ :

$$v_1 = k \cdot (C_1(\text{NO}))^2 \cdot C_1(\text{O}_2).$$

$$K = \frac{v_1}{(C_1(\text{NO}))^2 \cdot C_1(\text{O}_2)} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{(10^{-2})^2 \cdot 10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^3.$$

Находим текущие концентрации  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$ . После протекания реакции концентрация  $\text{NO}$  уменьшилась в два раза (по условию), следовательно,  $C(\text{NO})_2 = 0,010/2 = 0,005 = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Текущую концентрацию  $\text{O}_2$  находим из уравнения реакции. В реакцию вступило  $0,005$  моль/л  $\text{NO}$ . Поскольку по уравнению реакции соотношение количества вещества  $v(\text{NO}):v(\text{O}_2) = 2:1$ , то с  $0,005$  моль  $\text{NO}$  прореагировало  $0,002$  моль  $\text{O}_2$ . Следовательно, концентрация кислорода, оставшегося в системе, равна:

$$0,010 - 0,0025 = 0,0075 \text{ моль/л} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Подставляем полученные данные в кинетическое уравнение и находим скорость реакции:

$$v_2 = k \cdot (C_2(NO))^2 \cdot C_2(O_2) = 2,5 \cdot 10^3 \cdot (5 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 7,5 \cdot 10^{-3} = 93,75 \cdot 10^{-6}.$$

Из сравнения скоростей  $v_1$  и  $v_2$  видим, что с течением времени скорость реакции уменьшается, так как концентрация реагентов в результате протекания реакции падает.

*Задача 3.* При изучении зависимости скорости реакции взаимодействия оксида серы (IV) и водорода  $SO_{2(г.)} + 2 H_{2(г.)} \rightarrow S_{(кр.)} + 2 H_2O_{(г.)}$  от парциального давления исходных веществ  $p(SO_2)$  и  $p(H_2)$  были получены следующие данные:

№ опытов	1	2	3	4	5
$p(SO_2)$ , усл. единиц	200	50	100	100	200
$p(H_2)$ , усл. единиц	50	200	100	200	200
$v_{р-ции}$ , усл. единиц	36	36	72	72	145

Определить порядок реакции по каждому веществу и написать кинетическое уравнение для данной реакции.

*Решение:*

Кинетическое уравнение – это уравнение, выражающее зависимость скорости реакции от концентрации или парциального давления исходных веществ. Порядок реакции по данному веществу – это показатель степени при концентрации (давлении) данного вещества в кинетическом уравнении.

Для определения порядка реакции по  $SO_2$ , т.е. зависимости  $v_{р-ции} = f \cdot p(O_2)$ , воспользуемся данными опытов, в которых изменяется давление  $SO_2$ , а давление  $H_2$  постоянно.

Для этого нужно взять данные опытов 2, 4 и 5. Обычно строят график зависимости  $v - C$  (или  $p$ ), но определение характера зависимости по трем точкам очень ненадежно, поэтому решим задачу алгебраически:

$$\frac{v_4}{v_2} = \frac{72}{36} = 2; \quad \frac{p_4}{p_2} = \frac{100}{50} = 2.$$

Так как  $v_4:v_2 = p_4:p_2$ , то между скоростью и давлением существует прямопропорциональная зависимость, т.е.  $v = k \cdot p$ , и давление  $SO_2$  входит в кинетическое уравнение в первой степени.

Определим порядок реакции по  $H_2$ . Для этого воспользуемся данными опытов, в которых давление  $SO_2$  постоянно, а давление  $H_2$  изменяется. Можно, например, использовать данные опытов 1 и 5 или 3 и 4:

$$\frac{v_5}{v_1} = \frac{145}{36} = 4; \quad \frac{p_5}{p_1} = \frac{200}{50} = 4.$$

Так как  $v_5:v_1 = p_5:p_1$ , то  $v = k \cdot p$ , то есть наблюдается прямопропорциональная зависимость, и давление  $H_2$  должно входить в кинетическое уравнение в первой степени.

Получаем окончательное кинетическое уравнение:

$$v_2 = k \cdot p(SO_2) \cdot p(H_2).$$

Следовательно, порядок реакции по  $SO_2$  первый, по  $H_2$  – тоже первый. Общий порядок реакции  $1 + 1 = 2$ .

*Задача 4.* При увеличении температуры на  $27,8^\circ C$  скорость некоторой реакции возросла в 6,9 раза. Определить температурный коэффициент скорости реакции.

*Решение:*

Температурный коэффициент скорости реакции определяется из уравнения Вант-Гоффа (7.3):

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{(t_2 - t_1)}{10}}, \quad (7.3)$$

где  $v_2$  и  $v_1$  – скорости реакции при температурах  $t_2$  и  $t_1$  соответственно,

$\gamma$  – температурный коэффициент скорости.

Отсюда (7.4):

$$\gamma^{\frac{(t_2-t_1)}{10}} = \frac{v_2}{v_1}. \quad (7.4)$$

Подставляем в это выражение данные из условия задачи:  
 $t_2-t_1 = 27,8 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $v_2/v_1 = 6,9$ .

Получаем:

$$\gamma^{27,8/10} = 6,9 \text{ или } \gamma^{2,78} = 6,9.$$

Величину  $\gamma$  можно рассчитать через логарифмы, натуральные или десятичные. Например, взяв десятичный логарифм от правой и левой части последнего уравнения, получим:

$$2,78 \lg \gamma = \lg 6,9 = 0,84;$$

$$\lg \gamma = 0,84 : 2,78 = 0,30;$$

откуда  $\gamma = 2$ .

*Задача 5.* При некоторой температуре константа равновесия системы  $2 \text{ NO}_{(\text{г.})} + \text{O}_{2(\text{г.})} \rightleftharpoons 2 \text{ NO}_{2(\text{г.})}$  равна  $2,5 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л}$ , равновесные концентрации  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$  равны  $0,04 \text{ моль/л}$  и  $0,05 \text{ моль/л}$  соответственно. Вычислить начальные концентрации оксида азота (II) и кислорода.

*Решение:*

Сначала определим равновесную концентрацию кислорода. Ее можно найти из константы равновесия. Константа равновесия для данной равновесной системы имеет вид (7.5):

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}. \quad (7.5)$$

Отсюда:

$$[\text{O}_2] = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot K}.$$

Подставляем данные из условия задачи и находим:

$$[\text{O}_2] = \frac{0,05^2}{0,04^2 \cdot 2,5} = \frac{25 \cdot 10^{-4}}{16 \cdot 10^{-4} \cdot 2,5} = \frac{10}{16} = 0,625 \text{ (моль/л)}.$$

Зная равновесные концентрации  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$ , определим их начальные концентрации. Если в условии задачи не указаны начальные концентрации продуктов реакции, то, очевидно, они равны нулю. В данном случае  $[\text{NO}_2]_0 = 0$ , но к моменту наступления равновесия в системе оказалось  $0,05$  моль/л  $\text{NO}_2$ . Это вещество образовалось из  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$ , следовательно, начальные концентрации последних уменьшились.

Определим, какие количества  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$  вступили в реакцию к моменту установления равновесия. Из уравнения реакции находим соотношение количества вещества:

$$v(\text{NO}) : v(\text{O}_2) : v(\text{NO}_2) = 2 : 1 : 2.$$

Следовательно, на образование  $0,05$  моль/л оксида азота (IV) израсходовано  $0,05$  моль/л оксида азота (II) и  $0,025$  моль/л кислорода. Поэтому начальные концентрации:

$$[\text{NO}]_0 = 0,04 + 0,05 = 0,09 \text{ моль/л};$$

$$[\text{O}_2]_0 = 0,625 + 0,025 = 0,650 \text{ моль/л}.$$

*Задача 6.* При изучении равновесия в системе  $\text{H}_{2(\text{г.})} + \text{I}_{2(\text{г.})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{г.})}$  обнаружено, что при начальных концентрациях  $[\text{H}_2]_0 = [\text{I}_2]_0 = 1$  моль/л равновесная концентрация  $\text{HI}$  составляет  $1,56$  моль/л. Определить, какова будет равновесная концентрация  $\text{HI}$ , если начальные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  будут равны  $2$  моль/л каждая.

*Решение:*

При изменении концентрации веществ в равновесной системе величина константы равновесия не изменяется. Поэтому воспользуемся константой равновесия. Для данной системы она имеет вид (7.6):

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}. \quad (7.6)$$

Используем данные для первого равновесного состояния.

Для расчета константы равновесия необходимо знать равновесные концентрации  $H_2$ ,  $I_2$  и  $HI$ . Для  $HI$  она известна из условия (1,56 моль/л). Найдем равновесные концентрации  $H_2$  и  $I_2$ , считая, что начальная концентрация  $HI$  равна нулю (см. пример 5). Определим, сколько  $H_2$  и  $I_2$  израсходовано на образование 1,56 моль/л  $HI$ . Из уравнения реакции находим:

$$v(H_2) : v(I_2) : v(HI) = 1 : 1 : 2.$$

Следовательно, израсходовано к моменту наступления равновесия:

$$\Delta C(H_2) = \frac{1}{2} \cdot 1,56 = 0,78 \text{ моль/л}$$

$$\Delta C(I_2) = \frac{1}{2} \cdot 1,56 = 0,78 \text{ моль/л.}$$

Равновесная концентрация определяется тем, сколько вещества осталось непрореагировавшим к моменту наступления равновесия. Отсюда равновесные концентрации:

$$[H_2] = C_{\text{нач.}} - \Delta C = 1 - 0,78 = 0,22 \text{ моль/л;}$$

$$[I_2] = C_{\text{нач.}} - \Delta C = 1 - 0,78 = 0,22 \text{ моль/л.}$$

Подставляя равновесные концентрации, находим величину константы равновесия:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{1,56^2}{0,22 \cdot 0,22} = 50,28.$$

Теперь на основе константы равновесия определим равновесную концентрацию иодоводорода для второго равновесного состояния при начальных концентрациях  $[H_2]_0 = [I_2]_0 = 2$  моль/л.

Обозначим неизвестную равновесную концентрацию  $HI$  через  $x$ :

$$[HI] = x.$$

Тогда для образования такого количества  $HI$  израсходовано  $(x/2)$  моль/л  $H_2$  и  $(x/2)$  моль/л  $I_2$ . Отсюда равновесные концентрации  $H_2$  и  $I_2$  равны:

$$[H_2] = [I_2] = 2 - \frac{x}{2}.$$

Подставляем эти равновесные концентрации в выражение для константы равновесия и находим  $x$ :

$$K = \frac{x^2}{(2-\frac{x}{2})^2} = 50,28; \quad 4x^2 = (4-x)^2; \quad X=1,33.$$

Следовательно, равновесная концентрация HI для второго равновесного состояния равна 1,33 моль/л.

### Вариант контрольной работы

1. От каких факторов зависит скорость химической реакции? Почему?

2. Написать кинетическое уравнение для одностадийной реакции:  $2\text{HI}_{(г.)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(г.)} + \text{I}_{2(г.)}$ . Как изменится скорость химической реакции, если:

а) повысить начальную концентрацию иодоводорода в четыре раза;

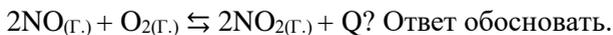
б) повысить общее давление в системе в 3 раза?

3. При 50 °С некоторая реакция заканчивается за 2 секунды. Определить время протекания этой реакции при 0 °С, если температурный коэффициент скорости реакции равен 2.

4. Вывести выражение для константы равновесия системы:



5. Каким способом можно повысить выход  $\text{NO}_2$  в реакции:



6. Равновесие в системе:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ , установилось при следующих концентрациях:  $[\text{H}_2] = 0,25$  моль/л,  $[\text{I}_2] = 0,005$  моль/л,  $[\text{HI}] = 0,9$  моль/л. Найти величину константы равновесия и начальные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$ , если  $[\text{HI}]_0 = 0$ .

## 8. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

### Задания для теоретической подготовки

1. Понятие «истинный раствор». Растворитель и растворенное вещество.
2. Способы выражения состава растворов:
  - а) массовая доля (процентное содержание);
  - б) молярная доля;
  - в) молярная концентрация;
  - г) молярная концентрация эквивалента (молярно-эквивалентная концентрация);
  - д) массовая концентрация (титр).
3. Молярные и нормальные растворы. Закон эквивалентов для нормальных растворов.
4. Растворимость. Факторы, влияющие на растворимость.

### Примеры выполнения типовых заданий

*Задача 1.* Найти молярную, молярно-эквивалентную и массовую концентрацию раствора фосфорной кислоты плотностью  $1,33 \text{ г/см}^3$ , в котором массовая доля растворенного вещества равна 49 %.

*Решение:*

Задачу можно решить несколькими способами.

*1 способ – решение задачи в общем виде.*

Для перехода от одного способа выражения состава раствора к другому необходимо вывести соответствующие формулы.

Запишем формулы для выражения массовой доли (8.1), молярной концентрации (8.2), молярно-эквивалентной концентрации (8.3) и массовой концентрации (8.4).

$$\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{m_{\text{P-PA}}}; \quad (8.1)$$

$$C(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{v}{V_{\text{P-PA}}} = \frac{m_{\text{B-BA}}}{M_{\text{B-BA}} V_{\text{P-PA}}}; \quad (8.2)$$

$$C\left(\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{m_{\text{B-BA}}}{\frac{1}{3}M_{\text{B-BA}} V_{\text{P-PA}}}; \quad (8.3)$$

$$\Gamma = \frac{m_{\text{B-BA}}}{V_{\text{P-PA}}}, \quad (8.4)$$

где  $m_{\text{B-BA}}$  – масса растворенного вещества, г;

$M$  – его молярная масса, г/моль;

$V_{\text{P-PA}}$  – объем раствора, л (для массовой концентрации допускаются иные единицы объема: м<sup>3</sup>, мл и т.д.).

Масса раствора определяется по формуле (8.5)

$$m_{(\text{P-PA})} = \rho_{(\text{P-PA})} \cdot V_{(\text{P-PA})}, \quad (8.5)$$

где  $\rho$  – плотность раствора, г/мл.

Используя формулы (8.3), (8.1), (8.5), получаем выражение для определения молярной концентрации и находим ее значение:

$$C(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{\rho_{\text{P-PA}} \cdot \omega_{\text{B-BA}}}{M(\text{H}_3\text{PO}_4)} \cdot 1000 = \frac{1,33 \frac{\text{г}}{\text{мл}} \cdot 0,49}{98 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} \cdot 1000 = 6,65 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Преобразуя формулы (8.2), (8.1), (8.5), получаем выражение для расчета молярно-эквивалентной концентрации:

$$C\left(\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{\rho_{\text{P-PA}} \cdot \omega_{\text{B-BA}}}{M\left(\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4\right)} \cdot 1000 = \frac{1,33 \frac{\text{г}}{\text{мл}} \cdot 0,49}{32,6 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} \cdot 1000 = 19,95 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Преобразуя формулы (8.4), (8.1), (8.5), получаем выражение для расчета массовой концентрации:

$$T(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m_{\text{B-BA}}}{V_{\text{P-PA}}} = \rho \cdot \omega \cdot 1000 = 1,33 \cdot 0,49 \cdot 1000 = 652 \frac{\text{г}}{\text{л}}$$

### 2 способ решения

Допустим, что объем раствора равен 1 л.

Используя формулу (8.5), рассчитаем массу раствора:

$$m_{\text{P-PA}} = 1,33 \text{ г/см}^3 \cdot 1000 \text{ см}^3 = 1330 \text{ г.}$$

Найдем массу растворенного вещества, используя формулу (8.1):

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \omega \cdot m_{\text{P-PA}} = 1330 \text{ г} \cdot 0,49 = 651,7 \text{ г.}$$

Используя формулу (8.4), рассчитаем массовую концентрацию:

$$T(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m_{\text{B-BA}}}{V_{\text{P-PA}}} = \frac{651,7 \text{ г}}{1 \text{ л}} = 651,7 \frac{\text{г}}{\text{л}}$$

Используя формулу (8.2) рассчитаем молярную концентрацию:

$$C(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m_{\text{B-BA}}}{M_{\text{B-BA}} V_{\text{P-PA}}} = \frac{651,7 \text{ г}}{98 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 1 \text{ л}} = 6,65 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

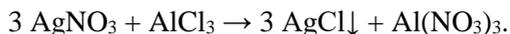
Комбинируя формулы (8.2) и (8.3), рассчитаем молярно-эквивалентную концентрацию:

$$C\left(\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4\right) = 3 \cdot C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,65 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 3 = 19,95 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

**Задача 2.** Определить объем 0,01 Н раствора нитрата серебра, который необходим для реакции обмена с 0,2 л 0,03 Н раствора хлорида алюминия.

*Решение:*

Запишем уравнение реакции обмена:



Объемы реагирующих друг с другом растворов обратно пропорциональны их молярно-эквивалентным концентрациям, что выражается формулой (8.6):

$$\frac{C_{N1}}{C_{N2}} = \frac{V_2}{V_1}, \quad (8.6)$$

преобразовав формулу (8.6), получим выражение для нахождения объема раствора и определим объем раствора нитрата серебра:

$$V_2 = \frac{C_{N1} \cdot V_1}{C_{N2}};$$

$$V(\text{AgNO}_3) = \frac{0,2 \text{ л} \cdot 0,03 \frac{\text{моль}}{\text{л}}}{0,01 \frac{\text{моль}}{\text{л}}} = 0,6 \text{ л}.$$

*Задача 3.* Определить массу соли, которая выкристаллизуется из 50 г раствора бромида калия при охлаждении его от 80 °С до 10 °С.

*Решение:*

По графику растворимости бромида натрия находим, что при 10 °С в 100 г воды растворяется 60 г бромида калия, при 80 °С растворяется 95 г этой соли. Далее задачу можно решать различными способами.

*1 способ*

Согласно кривым растворимости масса насыщенного раствора, содержащего 100 г растворителя (воды), при 80 °С равна 195 г.

Из 195 г раствора выкристаллизуется (95 – 60) г соли

Из 50 г раствора выкристаллизуется  $x$  г соли

$$x = \frac{50 \text{ г} \cdot (95 - 60) \text{ г}}{195 \text{ г}} = 16 \text{ г}.$$

## 2 способ

1. Определим массу соли в исходном растворе массой 50 г, составив отношение:

В (100+95) г раствора содержится 95 г соли,  
в 50 г раствора содержится  $x$  г соли:

$$x = \frac{50 \text{ г} \cdot 95 \text{ г}}{195 \text{ г}} = 24,36 \text{ г}.$$

2. Определим массу воды в исходном растворе (при охлаждении раствора масса воды не изменяется):

$$50 \text{ г} - 24,36 \text{ г} = 25,64 \text{ г}.$$

3. Определим массу соли, содержащейся в насыщенном растворе при 10 °С:

В 100 г воды содержится 60 г бромиды калия,  
в 25,64 г воды содержится  $x$  г бромиды калия:

$$x = \frac{25,64 \text{ г} \cdot 60 \text{ г}}{100 \text{ г}} = 15,4 \text{ г}.$$

4. Определим массу выкристаллизовавшегося бромида калия при охлаждении раствора от 80°С до 10°С:

$$40 \text{ г} - 15,4 \text{ г} = 24,6 \text{ г}.$$

## Вариант контрольной работы

1. Какой объем 0,5 М раствора серной кислоты можно приготовить из 15 мл 2,5 М раствора?

2. Плотность 9 % раствора сахарозы  $C_{12}H_{22}O_{11}$  равна 1,035 г/мл. Вычислить молярную и массовую концентрации раствора?

3. Какой объем 32 % раствора соляной кислоты плотностью 1,16 г/мл необходимо взять для приготовления 500 мл 0,5 Н раствора?

4. К 10 мл 12,8 % раствора хлорида бария плотностью 1,12 г/мл прибавлен раствор сульфата натрия, в результате чего выпал осадок. Рассчитать массу осадка.

5. Сколько граммов нитрата калия выкристаллизуется из 105 г насыщенного при 60 °С раствора, если его охладить до 0 °С? Растворимость соли при указанных температурах найти в графике.

## 9. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### Задания для теоретической подготовки

1. Основные положения теории электролитической диссоциации.
2. Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты.
3. Константа диссоциации слабых электролитов. Ее связь со степенью диссоциации (закон разбавления Оствальда). Влияние одноименного иона на степень диссоциации.
4. Диссоциация малорастворимых веществ. Произведение растворимости.
5. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН).
6. Реакции обмена в растворах электролитов. Практически необратимые реакции обмена. Правило Бертолле. Обратимые реакции обмена.
7. Гидролиз солей. Константа и степень гидролиза. Факторы, влияющие на степень гидролиза соли.

### Примеры выполнения типовых заданий

*Задача 1.* Найти концентрацию ионов водорода и степень диссоциации для 0,005 М раствора уксусной кислоты. Во сколько раз изменятся названные величины, если к 1 л данного раствора добавить 0,05 моль ацетата натрия ( $K_{\text{дис.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

*Решение:*

Уксусная кислота – слабый электролит, уравнение ее диссоциации имеет вид:



Записываем выражение константы диссоциации уксусной кислоты (9.1):

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (9.1)$$

Из закона разбавления получаем выражение для степени диссоциации  $\alpha$  (9.2):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}} \quad (9.2)$$

где  $K_d$  – константа диссоциации;

$C$  – общая концентрация электролита в растворе.

Найдем значение степени диссоциации для 0,005 М раствора уксусной кислоты:

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-3}}} = \sqrt{0,36 \cdot 10^{-2}} = 0,6 \cdot 10^{-1} = 0,06.$$

Концентрация ионов водорода определяется по формуле (9.3):

$$[H^+] = \alpha \cdot C_{\text{общ.}} \quad (9.3)$$

$$[H^+]_1 = 0,06 \cdot 0,005 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л).}$$

При добавлении к раствору уксусной кислоты сильного электролита – ацетата натрия, за счет его диссоциации ( $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$ ) равновесие диссоциации кислоты смещается влево, т.к. увеличивается концентрация ацетат-анионов в растворе, а концентрация ионов водорода уменьшается. Запишем формулу для определения концентрации ионов водорода, преобразуя формулу (9.1):

$$[H^+]_2 = \frac{K_d \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$

Следовательно, для расчета концентрации ионов водорода необходимо найти равновесные концентрации ацетат-анионов и недиссоциированных молекул уксусной кислоты.

Ацетат-ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  образуются как при диссоциации кислоты, так и при диссоциации соли. Но степень диссоциации кислоты мала, кроме того, в присутствии соли она еще больше уменьшается. Поэтому без особой погрешности можно считать, что ацетат-анионы поступают в раствор только при диссоциации соли – ацетата натрия. Учитывая, что эта соль – сильный электролит, как и почти все соли, и что при диссоциации одной формульной единицы ацетата натрия образуется один ацетат-анион, то концентрация ацетат-ионов равна концентрации ацетата натрия:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Концентрация недиссоциированных молекул кислоты  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  равна:

$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C - C_{\text{дис.}}$ , где  $C$  – общая концентрация уксусной кислоты в растворе (0,005 моль/л),  $C_{\text{дис.}}$  – концентрация протодиссоциировавших молекул.

Но, учитывая, что степень диссоциации кислоты в данных условиях очень мала, можно принять, что  $C_{\text{дис.}} \approx 0$ .

Тогда  $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C = 0,005 \text{ моль/л.}$

Подставляя величину концентраций ацетат-анионов и уксусной кислоты в формулу, получаем:

$$[\text{H}^+]_2 = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-2}} = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л).}$$

Рассчитаем, во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода:

$$\frac{[\text{H}^+]_1}{[\text{H}^+]_2} = \frac{3 \cdot 10^{-4}}{1,8 \cdot 10^{-6}} = \frac{166}{1}, \text{ или уменьшится в 166 раз.}$$

Найдем значение степени диссоциации после добавления ацетата натрия, используя уравнение (9.3):

$$\alpha_2 = \frac{[\text{H}^+]_2}{C_{\text{общ}}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^{-3}} = 3,6 \cdot 10^{-4}.$$

Рассчитаем, во сколько раз уменьшится степень диссоциации уксусной кислоты:

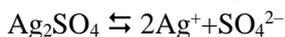
$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{6 \cdot 10^{-2}}{3,6 \cdot 10^{-4}} = \frac{17}{1}, \text{ или уменьшится в } 17 \text{ раз.}$$

*Задача 2.* Определить, образуется ли осадок сульфата серебра, если к 0,02 М раствору нитрата серебра добавить равный объем 0,5 М раствора серной кислоты.

*Решение:*

Осадок образуется в том случае, если произведение концентраций ионов в растворе (ПК) больше произведения растворимости (ПР).

Из уравнения диссоциации сульфата серебра



запишем выражение для произведения растворимости:

$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}].$$

По справочнику найдем значение ПР для данной соли:

$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-5}.$$

Концентрация ионов серебра в соответствии с уравнением диссоциации соли ( $\text{AgNO}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ ) равна концентрации нитрата серебра и равна 0,02 моль/л. Следует учесть, что при сливании равных объемов растворов концентрации ионов уменьшаются вдвое, следовательно,  $[\text{Ag}^+] = 0,01$  моль/л.

Концентрация сульфат-ионов в соответствии с уравнением диссоциации кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ) равна концентрации серной кислоты – 0,5 моль/л. С учетом разбавления получаем  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,25$  моль/л.

Найдем произведение концентраций ионов серебра и сульфат-ионов в полученном растворе:

$$\text{ПК} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = [0,01]^2 \cdot 0,025 = 2,5 \cdot 10^{-7}.$$

Так как полученное значение произведения концентраций ионов ( $2,5 \cdot 10^{-7}$ ) меньше произведения растворимости ( $1,6 \cdot 10^{-5}$ ), то осадок не выпадет.

*Задача 3.* Рассчитать константу гидролиза, степень гидролиза и pH в 0,01 М растворе бромида аммония.

*Решение:*

Краткое ионное уравнение гидролиза бромида аммония имеет вид:



Найдем значение константы (9.4) и степени (9.5) гидролиза:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH})}; \quad (9.4)$$

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}}, \quad (9.5)$$

где  $K_{\Gamma}$  – константа гидролиза;

$K_{\text{в}}$  – ионное произведение воды, равное  $10^{-14}$  (при 25 °С);

$K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH})$  – константа диссоциации гидроксида аммония;

$C$  – общая концентрация соли в растворе.

По справочнику определяем  $K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

Подставляя числовые данные, получаем:

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10};$$

$$h = \sqrt{\frac{5,56 \cdot 10^{-10}}{10^{-2}}} = \sqrt{5,56 \cdot 10^{-8}} = 2,4 \cdot 10^{-4}.$$

Из сокращенного ионного уравнения гидролиза видим, что  $[\text{H}^+] = [\text{NH}_4^+]_{\text{гидр.}} = C_{\text{гидр.}}$ , где  $[\text{NH}_4^+]$  – концентрация ионов аммония, вступивших в реакцию гидролиза (или равная ей концентрация «молекул» бромида аммония).

Из определения степени гидролиза запишем выражение (9.6)

$$h = \frac{C_{\text{гидр}}}{C}, \quad (9.6)$$

где  $h$  – степень гидролиза;

$C_{\text{гидр}}$  – концентрация гидролизированных ионов соли;

$C$  – общая концентрация соли в растворе;

получаем:

$$[H^+] = C_{\text{гидр}} = h \cdot C.$$

Подставляя числовые данные, находим:

$$[H^+] = h \cdot C = 2,4 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 2,4 \cdot 10^{-6} = -\lg 2,4 + 6 = -0,38 + 6 = 5,62.$$

Среда кислая.

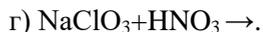
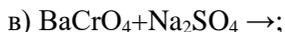
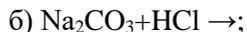
### Вариант контрольной работы

1. Написать выражения для констант диссоциации фтороводородной (плавиковой) кислоты HF. Вычислить степень диссоциации, концентрацию ионов водорода и pH в 0,3 М растворе этой кислоты. Константа диссоциации фтороводородной кислоты равна  $6,8 \cdot 10^{-4}$ .

2. Вычислить значение степени диссоциации, концентрацию ионов водорода и pH в 0,3 М растворе плавиковой кислоты, если к 1 л раствора добавили 0,2 моля фторида калия. Во сколько раз изменится концентрация ионов водорода по сравнению с первоначальной?

3. Насыщенный раствор хромата бария содержит  $1,5 \cdot 10^{-5}$  моль соли в 1 л раствора. Вычислить произведение растворимости для хромата бария.

4. Закончить уравнения реакций, написать ионные уравнения:



Сделать вывод, будут ли эти реакции обратимыми, если да, то в какую сторону смещено равновесие.

5. Какие из приведенных ниже солей подвергаются гидролизу: а) хлорид лития; б) арсенат натрия; в) хлорид кобальта (II); г) сульфат железа (II). Для этих солей написать ионные и молекулярные уравнения гидролиза, качественно определить характер среды и pH.

6. Написать уравнения гидролиза нитрата аммония. Рассчитать константу гидролиза, степень гидролиза и pH в 0,01 М растворе данной соли.

## 10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

### Задания для теоретической подготовки

1. Окислительно-восстановительные реакции. Окисление, восстановление; окислитель и восстановитель.
2. Важнейшие окислители и восстановители.
3. Классификация окислительно-восстановительных реакций.
4. Методы подбора коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций: метод электронного баланса, ионно-электронный метод (метод полуреакций).
5. Роль среды в окислительно-восстановительных реакциях.
6. Гальванический элемент. Его устройство и принцип действия. ЭДС гальванического элемента, ее связь с  $\Delta G$  процесса. Электродный потенциал, механизм его возникновения, факторы, влияющие на величину электродного потенциала.
7. Типы электродов: металлические, газовые, окислительно-восстановительные.
8. Методы измерения электродных потенциалов. Стандартные электродные потенциалы. Ряд напряжений. Уравнение Нернста.
9. Применение электродных потенциалов для определения возможности протекания окислительно-восстановительных реакций в растворах.
10. Электролиз:
  - а) электролиз расплавов;
  - б) электролиз растворов;
  - в) электролиз с растворимыми и нерастворимыми анодами.

## Примеры выполнения типовых заданий

*Задача 1.* Закончить уравнение реакции



Расставить коэффициенты электронно-ионным методом.

Оценить возможность самопроизвольного протекания реакции.

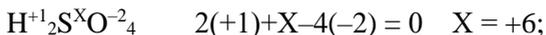
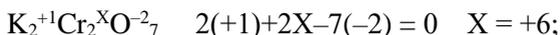
*Решение:*

Электронно-ионный метод или метод полуреакций используется для реакций в водных растворах электролитов. Он основан на составлении уравнений двух полуреакций (отдельно для процессов окисления и восстановления) с их последующим суммированием. В уравнениях полуреакций должны выполняться законы сохранения вещества (сумма атомов в левой и правой частях должна быть одинаковой) и сохранения энергии (суммарный заряд всех частиц в левой и правой частях должен быть одинаковым).

Для записи продуктов реакции в первую очередь следует расставить степени окисления атомов в исходных веществах и выбрать вероятные окислитель и восстановитель.



$$\text{X} = +3;$$



Для атома азота степень окисления +3 – промежуточная,  $\text{N}^{+3}$  может быть как окислителем, так и восстановителем в зависимости от партнера по реакции.

Для атома хрома степень окисления +6 – высшая,  $\text{Cr}^{+6}$  может быть только окислителем, причем дихромат-анион является в кислой среде сильным окислителем.

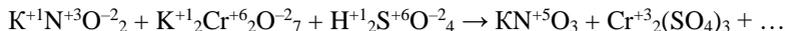
Для атома серы степень окисления +6 – высшая,  $S^{+6}$  может быть только окислителем, но только в случае, если в реакцию вступает концентрированная серная кислота, что противоречит условию.

Калий, водород и кислород в системе присутствуют в устойчивых степенях окисления –  $K^{+1}$ ,  $O^{-2}$  и  $H^{+1}$ , и окислительно-восстановительных свойств в присутствии сильного окислителя и восстановителя не проявляют.

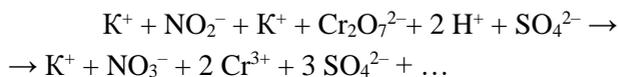
Таким образом, делаем вывод, что окислителем является  $Cr^{+6}$  в виде  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $Cr^{+6}$  восстанавливается до наиболее устойчивой степени окисления +3, до иона  $Cr^{3+}$ , вероятно, до сульфата хрома (III).

Восстановителем является  $N^{+3}$  в виде  $NO_2^-$ ,  $N^{+3}$  окисляется до степени окисления +5, до нитрат-аниона, вероятно, до нитрата калия.

Внесем в схему реакции вероятные продукты:



Удобно перед составлением полуреакций записать схему реакции в ионном виде. Помним, что в виде ионов записываются сильные электролиты, а слабые электролиты и неэлектролиты пишем в молекулярном виде. В этой схеме мы видим частицы (ионы или молекулы), участвующие в процессах окисления и восстановления, а также частицы, обуславливающие характер среды.



Запишем полуреакции для процессов окисления и восстановления.

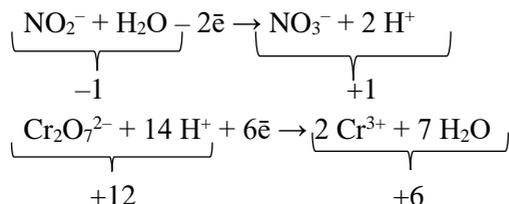
В первую очередь в полуреакциях уравнивается число атомов элемента, меняющего степень окисления, затем число атомов водорода и кислорода, используя только частицы, которые присутствуют в растворе:  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$ . В зависимости от

характера среды участвовать в полуреакциях могут частицы по схеме, представленной в таблице 10.1.

Таблица 10.1 – Схема составления полуреакций

Условие составления полуреакции	Среда, pH		
	Кислая, pH < 7	Нейтральная, pH = 7	Щелочная, pH > 7
В левой части избыток атомов кислорода	$XO + 2H^+ \rightarrow X + H_2O$	$XO + H_2O \rightarrow X + 2OH^-$	$XO + H_2O \rightarrow X + 2OH^-$
В левой части недостаток атомов кислорода	$X + H_2O \rightarrow XO + 2H^+$	$X + H_2O \rightarrow XO + 2H^+$	$X + 2OH^- \rightarrow XO + H_2O$

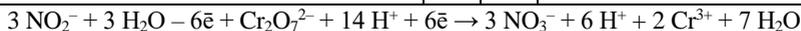
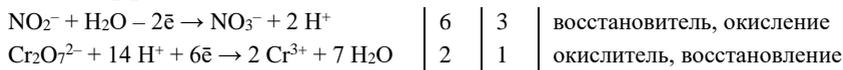
После уравнивания числа атомов в левой и правой частях полуреакции подсчитываем сумму зарядов в левой и правой частях и определяем число электронов, отданных восстановителем или принятых окислителем.



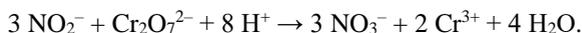
Проверить правильность составления полуреакций для процессов окисления и восстановления можно по изменению степени окисления восстановителем и окислителем: хром меняет степень окисления с +6 до +3, следовательно, принимает 3 электрона, а на два атома  $Cr^{+6}$  – 6 электронов; азот меняет степень окисления с +3 до +5, следовательно, отдает 2 электрона.

Подбираем коэффициенты домножения полуреакций для уравнивания числа принятых и отданных электронов и склады-

ваем почленно полуреакции, не забывая домножать на найденные коэффициенты:



Приводим подобные, получаем:



Полученные коэффициенты переносим в молекулярное уравнение, при необходимости дописываем недостающие вещества:



Критерием самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции в водных растворах служит сопоставление значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов  $E^0\left(\frac{\text{окисл.форма}}{\text{восст.форма}}\right)$ , причем потенциал окислителя должен быть больше потенциала восстановителя, или разность потенциалов системы должна быть положительной:

$$\varphi = E_{\text{ок-ля}}^0\left(\frac{\text{окисл.форма}}{\text{восст.форма}}\right) - E_{\text{в-ля}}^0\left(\frac{\text{окисл.форма}}{\text{восст.форма}}\right).$$

Элемент	Высшая степень окисления	+n ē	Низшая степень окисления	E <sup>0</sup> , В
...				
<b>N</b>	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	+ 2 ē	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
...				
<b>Cr</b>	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	+ 6 ē	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33

Рисунок 10.1 – Фрагмент справочных материалов [11]

Выпишем из справочника значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для окислителя, восстановителя (рисунок 10.1) и сравним их:

$$E_{\text{ок-ля}}^0\left(\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{2\text{Cr}^{3+}}\right) = +1,33\text{ В} > E_{\text{в-ля}}^0\left(\frac{\text{NO}_3^-}{\text{NO}_2^-}\right) = +0,94\text{ В}.$$

Потенциал окислителя больше потенциала восстановителя, следовательно, реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении.

*Задача 2.* Написать схему процесса электролиза водного раствора  $\text{NiSO}_4$  на угольных электродах.

*Решение:*



А (+) Частицы, присутствующие в анодном пространстве:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , С.

Возможные процессы:



На аноде в первую очередь окисляется активный восстановитель (с наименьшим значением  $E^0$ ), т.е.  $\text{H}_2\text{O}$ .

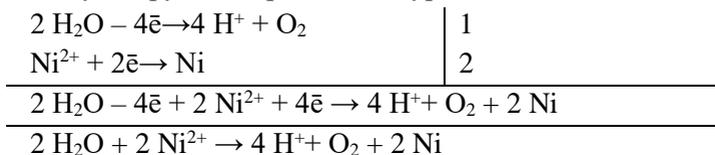
К (-) Частицы, присутствующие в катодном пространстве:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , С.

Возможные процессы:

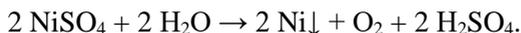


На катоде в первую очередь восстанавливается наиболее активный окислитель (с наибольшим значением  $E^0$ ), т.е.  $\text{Ni}^{2+}$ .

Суммируем выбранные полуреакции:



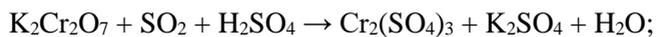
Суммарное уравнение электролиза раствора  $\text{NiSO}_4$ :



### Вариант контрольной работы

1. Написать процессы, идущие на электродах, при электролизе водного раствора нитрата серебра на серебряных электродах.

2. Расставить коэффициенты электронно-ионным методом, обосновать возможность самопроизвольного протекания процесса:



## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – Москва: Высшая школа, 2003. – 743 с.

2. Глинка, Н.Л. Общая химия. В 2 т. Т. 1: учебник для вузов / Н.Л. Глинка; под редакцией В.А. Попкова, А.В. Бабкова. – Москва: Издательство Юрайт, 2020. – 357 с. – ISBN 978-5-9916-9353-0. – URL: <https://urait.ru/bcode/451561>.

3. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – Москва: Химия, 2000. – URL: <https://s.11klasov.ru/7982-obschaja-i-neorganicheskaja-himija-karapetjanc-mh-drakin-si.html>.

4. Карпенко, И.Г. Основы общей химии: понятия, законы, расчеты: учебное пособие / И.Г. Карпенко, С.Г. Левина. – Челябинск: ЮУрГГПУ, 2021. – 129 с. – Текст: непосредственный.

5. Коровин, Н.В. Общая химия / Н.В. Коровин. – Москва: Высшая школа, 2007. – 557 с. – URL: <https://s.11klasov.ru/7993-obschaja-himija-korovin-nv.html>.

6. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии: рабочая тетрадь: в 2 ч. / сост. И.Г. Карпенко. – Челябинск: Изд-во Юж.-Урал. гос. гуманитар.-пед. ун-та, 2017. – Ч. 1. – 136 с. – URL: <http://elib.cspu.ru/xmlui/handle/123456789/1955>.

7. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии: рабочая тетрадь: в 2 ч. / сост. И.Г. Карпенко. – Челябинск: Изд-во Юж.-Урал. гос. гуманитар.-пед. ун-та, 2017. – Ч. 2. – 220 с. – URL: <http://elib.cspu.ru/xmlui/handle/123456789/1956>.

8. Лидин, Р.А. Справочник по общей и неорганической химии / Р.А. Лидин. – Москва: Просвещение, 1997. – 256 с.

9. Павлов, Н.Н. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Н.Н. Павлов. – Санкт-Петербург: Лань, 2011. – 496 с. – ISBN 5-7107-4288-0.

10. Пресс, И. А. Основы общей химии: учебное пособие / И.А. Пресс. – Электрон.текстовые данные. – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2014. – 352 с. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/22542>.

11. Справочные материалы по химии / сост. Е.Г. Турбина и др. – Изд. 2-е, исправленное и дополненное. – Челябинск: Изд-во ЧГПУ, 2004.

12. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия / Я.А. Угай. – Москва: Высшая школа, 2007. – 356 с. – URL: <http://chemteq.ru/library/inorganic/2068.html>.

**Учебное издание**

Ирина Геннадьевна Карпенко  
Сима Гершивна Левина

**РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО ОБЩЕЙ  
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

**ISBN 978-5-907611-30-6**

Работа рекомендована РИС ЮУрГГПУ  
Протокол № 25 от 2022 г.

Редактор Е.М. Сапегина  
Компьютерная верстка И.Г. Карпенко

Издательство ЮУрГГПУ,  
454080 г. Челябинск, пр. Ленина, 69

---

Объем 2,6 уч.-изд. л.; 5,6 усл.п.л.

Подписано в печать 26.05.2022 г.

Тираж 100экз.

Бумага офсетная

Формат 60x84 /16

Заказ № \_\_\_\_\_

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в типографии ЮУрГГПУ  
454080 г. Челябинск, пр. Ленина, 69