

Л.М.Романцева, З.Л.Лещинская, В.А.Суханова

Сборник задач и упражнений по общей ХИМИИ



Л. М. РОМАНЦЕВА, З. Л. ЛЕЩИНСКАЯ,
В. А. СУХАНОВА

СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено
Государственным комитетом СССР
по народному образованию
в качестве учебного пособия
для студентов нехимических специальностей
высших учебных заведений



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1991

ББК 24.1
Р 69
УДК 54

Рецензент: кафедра неорганической химии Ленинградского технологического института им. Ленсовета (доц. Е. И. Маслов)

Романцева Л. М. и др.
Р 69 Сборник задач и упражнений по общей химии: Учеб. пособие для нехим. спец. вузов/Л. М. Романцева, З. Л. Лещинская, В. А. Суханова.— 2-е изд., перераб. и доп.— М.: Высш. шк., 1991.— 288 с.: ил.
ISBN 5-06-001738-9

Пособие содержит задачи и упражнения по всем разделам общей химии, включая свойства химических элементов. В начале каждого раздела пособия приведены примеры решения типовых задач, даны примеры решения задач с использованием ЭВМ.

Второе издание (1-е — в 1980 г.) переработано, уточнено и дополнено в соответствии с программой по химии.

Р $\frac{1703000000 (4309000000) - 019}{001 (01) - 91}$ 104—91

ББК 24.1
540

ISBN 5-06-001738-9 © Л. М. Романцева, З. Л. Лещинская, В. А. Суханова, 1991

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый сборник задач и упражнений составлен в соответствии с программой по общей химии, утвержденной учебно-методическим управлением по высшему образованию в 1980 г. В сборнике отражены все разделы программы как теоретической части курса, так и специальной, содержащей сведения о свойствах химических элементов. В начале каждого раздела приведены примеры с подробным объяснением хода решения типовых задач.

При изучении курса общей химии в высших учебных заведениях большое значение имеет приобретение навыков в решении задач, что является одним из критериев прочного усвоения курса.

Второе издание пособия существенно переработано и дополнено, заново написаны § 1, 2, посвященные математической обработке данных. Увеличено число задач и примеров во всех разделах. Полностью переработаны § 11 и 24 в соответствии с принятой в настоящее время терминологией. Приведены примеры решения задач с использованием ЭВМ, блок-схемы алгоритмов решения задач и программы на языке ФОРТРАН. В приложении приведены таблицы, содержащие данные, необходимые для решения задач.

Разделы 1, 4, 6, 7, 9, 10, 11 написаны Л. М. Романцевой; разделы 2, 3, 5, 8, 12, 13 — З. Л. Лещинской; разделы 14, 15 — В. А. Сухановой; § 1, 2 и примеры решения задач с использованием ЭВМ — В. М. Берченко.

Авторы выражают благодарность доценту кафедры неорганической химии ЛТИ им. Ленсовета Е. И. Маслову за доброжелательное и обстоятельное рецензирование рукописи, что способствовало улучшению задачника. Авторы благодарны В. М. Берченко, подготовившему задачи с использованием ЭВМ.

Авторы

ОСНОВЫ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ

§ 1. КЛАССИФИКАЦИЯ ОШИБОК ИЗМЕРЕНИЙ. ТОЧНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ. ОКРУГЛЕНИЕ ЧИСЕЛ. ТОЧНОСТЬ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Результат всегда отличается от истинного значения измеряемой величины. Ошибки измерений подразделяют на группы: *грубые*, *систематические* и *случайные*. Грубые ошибки возникают вследствие нарушения основных условий измерения. Результат, содержащий грубую ошибку, резко отличается по значению от остальных измерений. Систематические ошибки могут быть вызваны неполадками в работе измерительных приборов (приборные ошибки) или обусловлены несовершенством метода измерений (методические ошибки). Систематические ошибки могут быть устранены введением соответствующих поправок в результаты измерений. Случайные ошибки измерений неизбежны. Поэтому истинное значение измеряемой величины всегда неизвестно. Наличие случайных ошибок приводит к тому, что всякое измерение дает приближенное (не истинное) значение измеряемой величины, причем тем более точное, чем выше точность измерительного прибора. В зависимости от цели измерения проводят на приборах различной точности. Количество значащих цифр в числе, выражающем значение измеряемой величины, определяется точностью измерений.

Значащими цифрами называют все отличные от нуля цифры в десятичном изображении числа и нули, расположенные между ними и в конце числа. Нули, стоящие в конце числа, указывают на точность. Нули, стоящие левее первой отличной от нуля цифры, не являются значащими цифрами. Например, числа 0,35 и 7,2 имеют по две значащие цифры: число 5,30 имеет три, а число 81,04 — четыре значащие цифры. Нули, записанные в конце десятичной дроби, являются значащими цифрами. Нули, записанные в конце целого числа, в одних случаях могут быть значащими, а в других незначащими цифрами. Например, если число 1600 задано с точностью до единиц, то оно имеет

четыре значащие цифры, а если — с точностью до сотен, то две. В последнем случае нули не являются значащими цифрами. Для того чтобы по записи числа можно было определить количество значащих цифр, рекомендуется представлять числа в виде произведения двух сомножителей в нормальной форме (запятая поставлена после первой слева значащей цифры). В таком представлении количество значащих цифр числа равно количеству значащих цифр первого сомножителя. Так, число $4,00 \cdot 10^5$ имеет три значащие цифры.

Пример 1. Для грубого определения объема жидкости используют мензурки с точностью 1 мл. Для более точных определений объема жидкости используют бюретки с точностью 0,1 мл и микробюретки с точностью 0,01 мл.

По мензурке определили объем жидкости 5 мл. В этом случае записывают: $V=5$ мл. Можно также записать: $V=(5 \pm 1)$ мл. Точное значение объема жидкости находится в следующих границах: $4 \text{ мл} \leq V \leq 6 \text{ мл}$.

По бюретке и микробюретке определили объем жидкости 5,2 мл. Для измерения по бюретке записывают: $V=5,2$ мл или $V=(5,2 \pm 0,1)$ мл. Для измерения по микробюретке записывают: $V=5,20$ мл или $V=(5,20 \pm 0,01)$ мл.

Точность измерений характеризуется абсолютной и относительной погрешностями.

Абсолютная погрешность Δa — это абсолютное значение разности между истинным значением измеряемой величины a^* и результатом измерения a :

$$\Delta a = a^* - a.$$

Абсолютную погрешность выражают в единицах измеряемой величины.

Относительная погрешность δ_a — это отношение абсолютной погрешности Δa к истинному значению измеряемой величины:

$$\delta_a = \frac{\Delta a}{|a^*|}.$$

Относительная погрешность — безразмерная величина, она может быть выражена в процентах:

$$\delta_a = \frac{\Delta a}{|a^*|} 100\%.$$

При решении задач вычисления целесообразно проводить на микрокалькуляторах или на ЭВМ с использованием специально разработанных программ. При проведении вычислений возникает необходимость округлять числа, т. е.

заменять другим числом с меньшим количеством значащих цифр, что приводит к возникновению погрешности округления. Чтобы эта погрешность была минимальной, необходимо проводить округление чисел по следующим правилам:

- 1) если первая слева отбрасываемая цифра меньше 5, то последняя сохраняемая цифра не изменяется;
- 2) если первая слева отбрасываемая цифра 5 или более, то последнюю сохраняемую цифру увеличивают на единицу;
- 3) если за последней сохраняемой цифрой следует лишь цифра 5 или цифра 5, за которой все остальные цифры нули, то последнюю сохраняемую нечетную цифру увеличивают на единицу, а последнюю сохраняемую четную цифру не изменяют.

Пример 2. Необходимо 20,5 мл жидкости с помощью бюретки разделить на два объема. Для этого нужно установить уровень жидкости в бюретке посередине между делениями, соответствующими 10,2 и 10,3 мл. Результат деления $20,5 : 2 = 10,25$. Так как бюретка измеряет объем жидкости с точностью до 0,1 мл, то результат деления необходимо округлить до десятых: получают 10,2 мл.

Точность результата вычислений зависит от точности исходных данных и не может быть выше последних. Количество десятичных знаков суммы или разности должно быть равно числу десятичных знаков в исходном данном с наименьшим числом таковых. Количество значащих цифр произведения или частного должно быть равно числу значащих цифр в исходном данном с наименьшим количеством значащих цифр. При возведении в степень или извлечении корня число значащих цифр в результате вычислений должно быть равно количеству значащих цифр в основании степени или в подкоренном числе. Количество значащих цифр логарифма должно быть равно числу значащих цифр числа. В промежуточных результатах следует оставлять на одну значащую цифру больше, чем в окончательном результате вычислений.

Пример 3. Экспериментально определенная по водороду молярная масса эквивалента алюминия 8,85 г/моль. Вычислить абсолютную и относительную погрешности результата измерения.

Решение. Молярную массу эквивалента $M[(1/z)X]$ химического элемента вычисляют, пользуясь соотношением M_X/z , где M — молярная масса, г/моль; z — степень окисления элемента.

Молярная масса эквивалента алюминия равна

$$M(1/3Al) = \frac{26,9815}{3} = 8,9938 \text{ г/моль.}$$

Так как молярная масса эквивалента алюминия экспериментально определена с точностью до второго знака после запятой, то результат деления округляем до сотых: $M(1/3Al) \approx 8,99$ г/моль.

Абсолютная погрешность: $|8,99 - 8,85| = 0,14$ г/моль. Относительная погрешность: $\frac{0,14}{8,99} = 0,0156$ или $\delta(1/3 Al) = 1,56\%$.

Пример 4. В природе калий встречается в виде двух стабильных изотопов $^{39}_{19}K$ и $^{41}_{19}K$ и одного радиоактивного изотопа $^{40}_{19}K$. Состав природной смеси изотопов, массовые доли, %: $93,08^{39}_{19}K$; $6,91^{41}_{19}K$; $0,01^{40}_{19}K$. Точные массовые числа изотопов: $^{39}_{19}K - 38,963714$; $^{40}_{19}K - 39,964007$; $^{41}_{19}K - 40,961835$. Определите относительную атомную массу калия.

Решение. Вычисляют относительную атомную массу A_r химического элемента:

$$A_r = \sum_{i=1}^N A_i \frac{\omega_i}{100} = A_1 \frac{\omega_1}{100} + A_2 \frac{\omega_2}{100} + \dots + A_N \frac{\omega_N}{100},$$

где N — число изотопов химического элемента; A_1, A_2, \dots, A_N — массовые числа изотопов; $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N$ — содержание изотопов в природной смеси, мас. доли, %.

Так как точность определения содержания изотопов в природной смеси выражают четырьмя, тремя и одной значащими цифрами, то в первом слагаемом оставляем пять значащих цифр, во втором — две, в третьем — четыре (в каждом слагаемом оставляем по одной запасной значащей цифре). Результат вычислений округляем до второго знака после запятой:

$$A_r(K) = A(^{39}K) \frac{\omega(^{39}K)}{100} + A(^{40}K) \frac{\omega(^{40}K)}{100} + A(^{41}K) \frac{\omega(^{41}K)}{100};$$

$$A_r(K) = 38,963714 \frac{93,08}{100} + 39,964007 \frac{0,01}{100} + 40,961835 \frac{6,91}{100};$$

$$A_r = 36,267 + 0,004 + 2,830 = 39,101.$$

Относительная атомная масса калия $A_r(K) = 39,10$.

§ 2. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ НЕЗАВИСИМЫХ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ОДНОЙ ВЕЛИЧИНЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЛИНЕЙНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ МЕТОДОМ НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ

Результаты независимых параллельных измерений позволяют определить не истинное значение искомой величины, а интервал, в пределах которого оно находится с заданной доверительной вероятностью α . По результатам N независимых параллельных измерений некоторой величины x_i , где $i = 1, 2, \dots, N$, вычисляют:

среднее арифметическое, которое является наилучшей оценкой математического ожидания измеряемой величины:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N},$$

— выборочную дисперсию среднего арифметического:

$$S_{\bar{X}}^2 = \frac{1}{N(N-1)} \left(\sum_{i=1}^N X_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N X_i \right)^2}{N} \right);$$

— максимальную случайную ошибку

$$\varepsilon = S_{\bar{X}} t_{\alpha, f},$$

где $t_{\alpha, f}$ — квантиль распределения Стьюдента.

Значения квантилей распределения Стьюдента для доверительной вероятности $\alpha=0,95$ и различного числа степеней свободы f приведены в табл. 1.

Таблица 1

Число степеней свободы f	Квантиль распределения Стьюдента $t_{0,95; f}$	Число степеней свободы f	Квантиль распределения Стьюдента $t_{0,95; f}$
1	12,71	11	2,20
2	4,30	12	2,18
3	3,18	13	2,16
4	2,78	14	2,15
5	2,57	15	2,13
6	2,45	16	2,12
7	2,37	17	2,11
8	2,31	18	2,10
9	2,26	19	2,09
10	2,23	20	2,09

Число степеней свободы f равно разности между количеством измерений N и количеством величин \bar{l} , определяемых по результатам измерений:

$$f = N - \bar{l}.$$

При обработке результатов независимых параллельных измерений одной величины $l=1$, $f=N-1$. Абсолютное значение разности между истинным значением измеряемой величины и средним арифметическим (случайная ошибка среднего арифметического) с доверительной вероятностью α не превышает значения ε .

Таким образом, истинное значение измеряемой величины с доверительной вероятностью α находится в пределах интервала $(\bar{x}-\varepsilon, \bar{x}+\varepsilon)$ или $\bar{x}=\bar{x} \pm \varepsilon$, который называют доверительным интервалом.

Пример 1. При измерении рН 0,1М раствора уксусной кислоты с помощью рН-метра получили следующие значения водородного показателя: 2,83; 2,85; 2,84; 2,89; 2,86; 2,87; 2,86. Определить доверительный интервал для рН 0,1М раствора уксусной кислоты.

Решение. Для удобства запишем результаты вычислений в таблицу:

\bar{x}_i	\bar{x}_i^2
2,83	8,009
2,85	8,123
2,84	8,066
2,89	8,352
2,86	8,180
2,87	8,237
2,86	8,180
$\sum_{i=1}^7 \bar{x}_i = 20,00$	$\sum_{i=1}^7 \bar{x}_i^2 = 57,147$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^7 x_i}{7} = \frac{20,00}{7} = 2,857;$$

$$S_x^2 = \frac{1}{7 \times 6} \left(\sum_{i=1}^7 x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^7 x_i \right)^2}{7} \right) = 1/42 \left(57,147 - \frac{(20,00)^2}{7} \right) = 0,000095;$$

$$f = 7 - 1 = 6; t_{0,95; 6} = 2,45; \varepsilon = \sqrt{0,000095 \cdot 2,45} = 0,02;$$

$$pH = 2,857 \pm 0,02.$$

Истинное значение рН с доверительной вероятностью $\alpha=0,95$ находится между $2,857 - 0,02 = 2,837$ и $2,857 + 0,02 = 2,877$. Доверительный интервал для рН 0,1М раствора уксусной кислоты: (2,837; 2,877).

Для решения какой-либо задачи с использованием ЭВМ необходимо составить алгоритм расчета, изобразить его в виде блок-схемы и в соответствии с ней написать программу. *Алгоритмом* называют совокупность правил, определяющих последовательность действий для получения требуемых результатов из исходных данных. Блок-схемы обеспечивают наиболее общий способ изображения алгоритмов. Символы, используемые в блок-схемах, представлены на рис. 1.

Программой называют запись алгоритма на языке, воспринимаемом ЭВМ. Программы, приведенные в предлагае-

мом сборнике задач и упражнений, написаны на ФОРТРА-
Не — одном из наиболее распространенных языков про-
граммирования высокого уровня. Блок-схема алгоритма

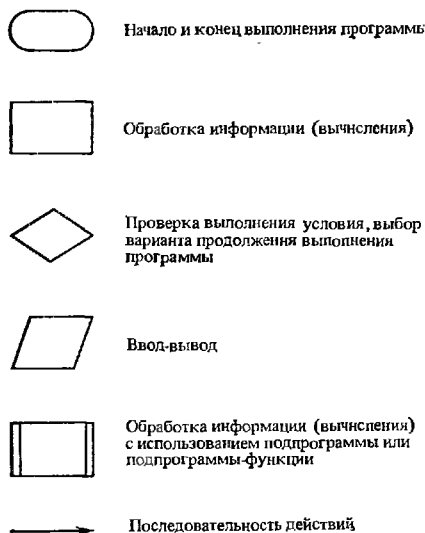


Рис. 1

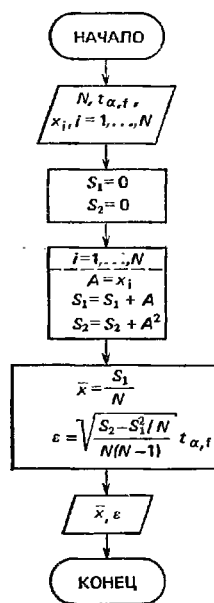


Рис. 2

обработки результатов независимых параллельных изме-
рений одной величины представлена на рис. 2.

```

DIMENSION X(20)
READ(1,1)N,T
1 FORMAT(I2,F5.2)
DO 2 I=1,N
2 READ(1,3)X(I)
3 FORMAT(F5.2)
S1=0.
S2=0.
DO 4 I=1,N
A=X(I)
S1=S1+A
4 S2=S2+A**2
XS=S1/N
EPS=SQRT((S2-S1**2/N)/N/(N-1))*T
CALL LINE
WRITE(5,5)XS
  
```

```

5 FORMAT(10X,'I',5X,'СРЕДНЕЕ АРИФМЕТИЧЕС
   КОЕ', *14X,F5.2,5X,'I')
   WRITE(5,6)EPS
6 FORMAT(10X,'I',5X,
   *'МАКСИМАЛЬНАЯ СЛУЧАЙНАЯ ОШИБКА',
   *7X,F5.2,5X,'I')
   CALL LINE
   END
SUBROUTINE LINE
WRITE(5,1)
1 FORMAT(10X,'I',51('—'),'I')
   RETURN
   END

```

Исходные данные для расчета: N -количество измерений, T -квантиль распределения Стьюдента для доверительной вероятности $\alpha=0,95$ и числа степеней свободы $f=N-1$ (1-я строка файла исходных данных), N элементов массива X — результаты N независимых параллельных измерений некоторой величины (строки файла исходных данных с номерами от 2 до $N+1$). Количество измерений не должно превышать 20.

Файл исходных данных для рассматриваемого примера:

```

└─7└─2.45
└─2. 83
└─2. 85
└─2. 84
└─2. 89
└─2. 86
└─2. 87
└─2. 86

```

После выполнения программы будут напечатаны результаты расчета.

Файл результатов расчета для рассматриваемого примера:

```

I-----I
I      СРЕДНЕЕ АРИФМЕТИЧЕСКОЕ          2.86      I
I      МАКСИМАЛЬНАЯ СЛУЧАЙНАЯ ОШИБКА    0.02      I
I-----I

```

Если две величины x и y связаны между собой функциональной зависимостью, то результатами эксперимента, включающего N измерений, являются значения величины y_i , где $i=1, 2, \dots, N$, соответствующие значениям независи-

мой переменной x, \dots, x_i , где $i=1, 2, \dots, N$. Требуется подобрать аналитическое выражение и определить параметры зависимости между величинами y и x таким образом, чтобы полученная зависимость описывала экспериментальные данные наилучшим образом в смысле некоторого критерия, характеризующего отклонение расчетных значений величины y от экспериментальных данных.

В простейшем случае величины y и x связаны между собой линейной зависимостью: $y=ax+b$.

Для того чтобы определить, является ли зависимость между величинами y и x линейной, необходимо вычислить выборочный коэффициент корреляции:

$$r_{yx}^* = \frac{N \sum_{i=1}^N \bar{x}_i \bar{y}_i - \sum_{i=1}^N \bar{x}_i \sum_{i=1}^N \bar{y}_i}{\sqrt{\left(N \sum_{i=1}^N \bar{x}_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N \bar{x}_i \right)^2 \right) \left(N \sum_{i=1}^N \bar{y}_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N \bar{y}_i \right)^2 \right)}}$$

Коэффициент корреляции может иметь значение в пределах $-1 \leq r_{xy}^* \leq 1$.

Если коэффициент корреляции имеет значение, близкое к -1 или 1 , то зависимость между величинами y и x является линейной или близка к ней. Блок-схема алгоритма вычисления выборочного коэффициента корреляции представлена на рис. 3. Программную единицу, реализующую эту блок-схему, целесообразно оформить в виде программы-функции.

```

FUNCTION R(N,X,Y)
DIMENSION X(20),Y(20)
SX=0.
SY=0.
SX2=0.
SY2=0.
SXY=0.
DO 1 I=1,N
A=X(I)
B=Y(I)
SX=SX+A
SY=SY+B
SX2=SX2+A**2
SY2=SY2+B**2
1 SXY=SXY+A*B
R=(N*SXY-SX*SY)/SQRT((N*SX2-SX**2)*
*(N*SY2-SY**2))

```

RETURN
END

Пример использования подпрограммы-функции R приведен в § 19 (пример 2).

Обычно параметры функциональных зависимостей определяют методом наименьших квадратов, т. е. из условия

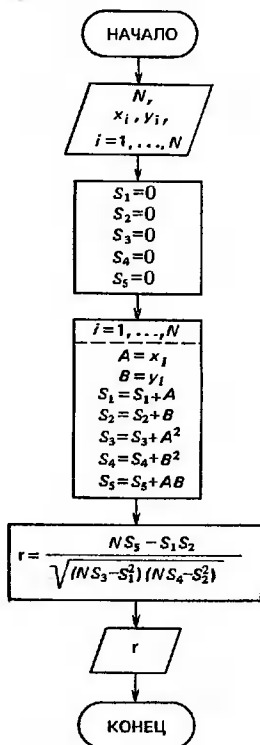


Рис. 3

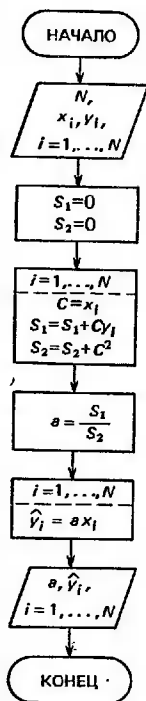


Рис. 4

минимума критерия — суммы квадратов отклонений расчетных значений величины \hat{y}_i , где $i=1, \dots, N$ от экспериментальных y_i , $i=1, \dots, N$: $\min \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$.

В частном случае при $b=0$ линейная зависимость описывается уравнением $y=ax$. Определим параметр a мето-

дом наименьших квадратов:

$$\hat{y}_i = ax_i \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - ax_i)^2.$$

$$i = 1, \dots, N$$

Минимальное значение критерия соответствует равенству нулю производной от критерия по параметру a :

$$\frac{d}{da} \left[\sum_{i=1}^N (y_i - ax_i)^2 \right] = -2 \sum_{i=1}^N (y_i - ax_i) x_i = 0;$$

$$\sum_{i=1}^N x_i y_i - a \sum_{i=1}^N x_i^2 = 0;$$

$$a = \frac{\sum_{i=1}^N x_i y_i}{\sum_{i=1}^N x_i^2}.$$

Блок-схема алгоритма определения параметра a линейной зависимости $y=ax$ методом наименьших квадратов представлена на рис. 4.

Программную единицу, реализующую блок-схему, изображенную на рис. 4, целесообразно оформить в виде подпрограммы, в которой вычисляются параметр a и расчетные значения величины \hat{y}_i , $i=1, \dots, N$:

```

SUBROUTINE MNKA(N,X,Y,A,YR)
DIMENSION X(20),Y(20),YR(20)
S1=0.
S2=0.
DO 1 I=1,N
C=X(I)
S1=S1+C*Y(I)
1 S2=S2+C**2
A=S1/S2
DO 2 I=1,N
2 YR(I)=A*X(I)
RETURN
END
    
```

Пример использования подпрограммы MNKA приведен в § 19 (пример 2).

Определим методом наименьших квадратов параметры a и b линейной зависимости $y=ax+b$, $\hat{y}_i=ax_i+b$, $i=1, \dots, N$:

$$\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - ax_i - b)^2;$$

$$\frac{\partial}{\partial a} \left[\sum_{i=1}^N (y_i - ax_i - b)^2 \right] = -2 \sum_{i=1}^N (y_i - ax_i - b) x_i = 0;$$

$$\sum_{i=1}^N x_i y_i - a \sum_{i=1}^N x_i^2 - b \sum_{i=1}^N x_i = 0;$$

$$\frac{\partial}{\partial b} \left[\sum_{i=1}^N (y_i - ax_i - b)^2 \right] = -2 \sum_{i=1}^N (y_i - ax_i - b) = 0;$$

$$\sum_{i=1}^N y_i - a \sum_{i=1}^N x_i - Nb = 0;$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N y_i - a \sum_{i=1}^N x_i}{N};$$

$$\sum_{i=1}^N x_i y_i - a \sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{\sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{N} + a \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2}{N} = 0;$$

$$a = \frac{N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2}.$$

Блок-схема алгоритма определения параметров a и b линейной зависимости $y=ax+b$ методом наименьших квадратов представлена на рис. 5.

Программную единицу, реализующую блок-схему, изображенную на рис. 5, целесообразно оформить в виде подпрограммы, в которой вычисляются параметры a и b и расчетные значения величины \hat{y}_i , $i=1, \dots, N$:

```
SUBROUTINE MNKAB(N,X,Y,A,B,YR)
DIMENSION X(20),Y(20),YR(20)
S1=0.
S2=0.
```

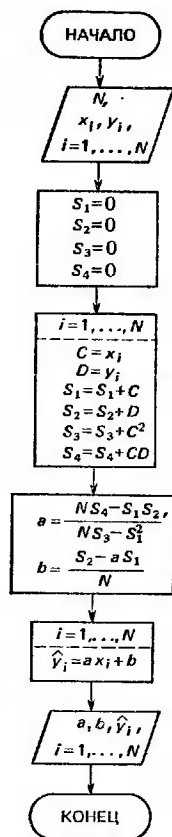


Рис. 5

```

S3=0.
S4=0.
DO 1 I=1,N
C=X(I)
D=Y(I)
S1=S1+C
S2=S2+D
S3=S3+C**2
1 S4=S4+C*D
A=(N*S4-S1*S2)/(N*S3-S1**2)
B=(S2-A*S1)/N
DO 2 I=1,N
2 YR(I)=A*X(I)+B
RETURN
END

```

Пример использования подпрограммы MNKAB приведен в § 20 (пример 4).

РАЗДЕЛ I

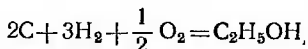
ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 3. ВЫЧИСЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ И ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

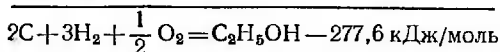
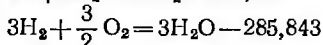
Пример 1. Расчет стандартной теплоты образования веществ. Определите стандартную теплоту образования этилового спирта, если теплоты сгорания (см. табл. 1 приложения) углерода, водорода и этилового спирта соответственно равны: $-393,51$; $-285,84$. $-1366,9$ кДж/моль (см. табл. 2 приложения).

Решение. Стандартная теплота образования равна теплоте реакции образования 1 моль этого вещества из простых веществ при стандартных условиях ($T=298,15$ К; $p=1,0133 \cdot 10^5$ Па).

Образование этилового спирта из простых веществ можно представить так:



Углерод сгорает до CO_2 , водород — до H_2O , а этиловый спирт — до CO_2 и H_2O . Следовательно, для определения стандартной теплоты образования C_2H_5OH составим следующий цикл Гесса:



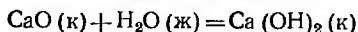
Стандартная теплота образования этилового спирта равна: $\Delta H_{298}^\circ = -277,6$ кДж/моль.

Пример 2. Расчет теплового эффекта химической реакции по теплотам образования реагирующих веществ и продуктов реакции.

Определите количество теплоты, выделяющейся при гашении 100 кг извести водой при $25^\circ C$, если известны стандартные теплоты образования веществ, участвующих в химической реакции:

$\Delta H_{f, 298}^\circ, CaO(к) = -635,1$ кДж/моль; $\Delta H_{f, 298}^\circ, H_2O(ж) = -285,84$ кДж/моль; $\Delta H_{f, 298}^\circ, Ca(OH)_2(к) = -986,2$ кДж/моль.

Решение. Реакция гашения извести:



Согласно первому следствию из закона Гесса тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образо-

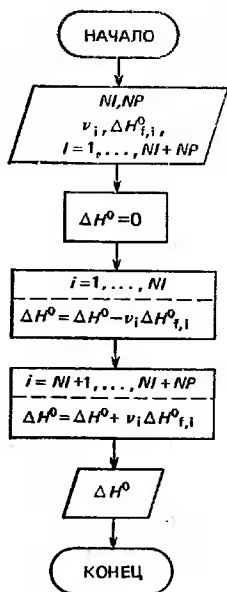


Рис. 6

вания продуктов реакции и суммой теплот образования реагирующих веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H^0 = \sum_{i=1}^{N_P} \nu_i \Delta H_{f,i}^0 - \sum_{j=1}^{N_I} \nu_j \Delta H_{f,j}^0;$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \\ &= \Delta H_{f,298}^0, \text{Ca(OH)}_2 (\text{к}) - \Delta H_{f,298}^0, \text{CaO} (\text{к}) - \\ &- \Delta H_{f,298}^0, \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \\ &= -986,2 - (-635,1) - (-285,84) = -65,26 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Таким образом, при гашении водой 1 моль извести выделяется 65,26 кДж, при гашении 1 кмоль извести — 65 260 кДж. $M(\text{CaO}) = 56 \text{ г/моль} = 56 \text{ кг/кмоль}$; $m(\text{CaO}) = 100 \text{ кг}$; $n(\text{CaO}) = \frac{m(\text{CaO})}{M(\text{CaO})}$.

При гашении водой 100 кг извести выделяется $100/56 \cdot 65\,260 = 116\,536 \text{ кДж}$.

Блок-схема алгоритма расчета теплового эффекта химической реакции по теплотам образования реагирующих веществ и продуктов реакции представлена на рис. 6.

В соответствии с блок-схемой, изображенной на рис. 6, написана программа на языке ФОРТРАН. Программа состоит из главной программы и подпрограммы-функции FUN.

```

DIMENSION SC(6),DHF(6)
READ(1,1)NI,NP
1 FORMAT(2I2)
N=NI+NP
DO 2 I=1,N
2 READ(1,3)SC(I),DHF(I)
3 FORMAT(F4.1,F8.2)
DHXP=FUN(NI,NP,SC,DHF)
CALL LINE
WRITE(5,4)DHXP
4 FORMAT(10X,'I',8X,
*'ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ
*РЕАКЦИИ',9X,'I'/10X,'I',18X,F8.2,'КДЖ',21X,'I')
CALL LINE
END
FUNCTION FUN(NI,NP,SC,F)
DIMENSION SC(6),F(6)
  
```

```

FUN=0.
DO 1 I=1,N
1 FUN=FUN-SC(I)*F(I)
  I1=NI+1
  I2=NI+NP
DO 2 I=I1,I2
2 FUN=FUN+SC(I)*F(I)
RETURN
END

```

Исходные данные для расчета: NI — число реагирующих веществ, NP — число продуктов реакции (1-я строка файла исходных данных), элементы массивов SC , DHF с номерами от I до NI — стехиометрические коэффициенты (моль), теплоты образования (кДж/моль) реагирующих веществ (строки файла исходных данных с номерами от 2 до $NI+1$), элементы массивов SC , DHF с номерами от $NI+1$ до $NI+NP$ — стехиометрические коэффициенты (моль), теплоты образования (кДж/моль) продуктов реакции (строки файла исходных данных с номерами от $NI+2$ до $NI+NP+1$). Стехиометрические коэффициенты могут быть выражены целыми или вещественными числами. Число веществ, участвующих в химической реакции, не должно превышать 6.

Файл исходных данных для рассматриваемого примера:

```

  2  1
  1  1  1  1 -635.1
  1  1  1  1 -285.84
  1  1  1  1 -986.2

```

После выполнения программы будут напечатаны результаты расчета. Файл результатов расчета для рассматриваемого примера:

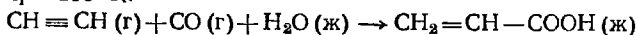
```

  1-----1
  1          ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ          1
  1                      -65.26 КДЖ                      1
  1-----1

```

Составленная программа может быть использована для решения задач 14, 16, 18—20, 23.

Пример 3. Расчет теплового эффекта химической реакции по теплотам сгорания реагирующих веществ и продуктов реакции. Определите тепловой эффект реакции синтеза акриловой кислоты при 298 К:



если известны стандартные теплоты сгорания веществ, участвующих в химической реакции:

$$\Delta H_{C, 298}^0, C_2H_2 \equiv CH (г) = -1299,63 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{C, 298}^0, CO (г) = -282,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{C, 298}^0, C_2H_2 = CH - COOH (ж) = -1370 \text{ кДж/моль}.$$

Р е ш е н и е. Согласно 2-му следствию закона Гесса тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания реагирующих веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H^0 = \sum_{j=1}^{NI} \nu_i \Delta H_{C, j}^0 - \sum_{l=1}^{NP} \nu_l \Delta H_{C, l}^0;$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \Delta H_{C, 298}^0, C_2H_2 \equiv CH (г) + \Delta H_{C, 298}^0, CO (г) - \\ &\quad - \Delta H_{C, 298}^0, C_2H_2 = CH - COOH (ж) = \\ &= -1299,63 + (-282,5) - (-1370) = -212,13 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Для расчета теплового эффекта химической реакции по теплотам сгорания реагирующих веществ и продуктов реакции можно использовать программу, приведенную в примере 1.

Исходные данные для расчета: *NI* — число продуктов реакции, *NP* — число реагирующих веществ (1-я строка файла исходных данных), элементы массивов *SC*, *DHF* с номерами от 1 до *NI* — стехиометрические коэффициенты (моль), теплоты сгорания (кДж/моль) продуктов реакции (строки файла исходных данных с номерами от 2 до *NI+1*), элементы массивов *SC*, *DHF* с номерами от *NI+1* до *NI+NP* — стехиометрические коэффициенты (моль), теплоты сгорания (кДж/моль) реагирующих веществ (строки файла исходных данных с номерами от *NI+2* до *NI+NP+1*).

Файл исходных данных для рассматриваемого примера:

```

□ 1 □ 3
□□ 1 □ -    13 7 0.
□□ 1 □ -    12 9 9.63
□□ 1 □□ -   2 8 2.5
□□ 1 □□□□□□ 0.

```

Файл результатов расчета для рассматриваемого примера:

```

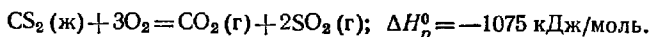
I-----I
I          ТЕПЛОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ          I
I                      - 212 , 13 кДж                      I
I-----I

```

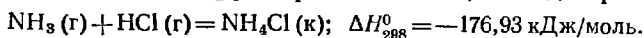
Программа, приведенная в примере 1, может быть использована для решения задач 1, 15, 17.

1. Вычислите стандартную теплоту образования бензола $C_6H_6(ж)$, если известны теплоты сгорания водорода, углерода и бензола.

2. Определите стандартную теплоту образования сероуглерода CS_2 , если известно, что



3. Вычислите ΔH_{298}^0 хлорида аммония, если для реакции

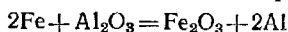


4. Определите ΔH_{298}^0 $BiCl_3(к)$, если ΔH_{298}^0 $BiCl_3(г)$ равна $-270,70$ кДж/моль, а ΔH^0 возгонки $BiCl_3(к)$ составляет $113,39$ кДж/моль.

5. При взаимодействии 5 г металлического натрия с водой выделяется $40,25$ кДж теплоты, а при взаимодействии 10 г оксида натрия с водой выделяется $36,46$ кДж теплоты. Рассчитайте ΔH_{298}^0 Na_2O .

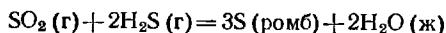
6. При растворении 16 г CaC_2 в воде выделяется $31,3$ кДж теплоты. Определите стандартную теплоту образования $Ca(OH)_2$.

7. Определите ΔH_{298}^0 Fe_2O_3 , если при реакции



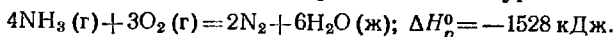
на каждые 80 г Fe_2O_3 поглощается $426,5$ кДж теплоты.

8. Тепловой эффект реакции



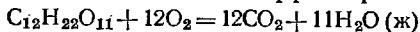
равен $-234,50$ кДж. Определите стандартную теплоту образования H_2S .

9. Окисление аммиака протекает по уравнению



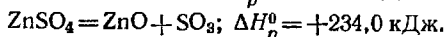
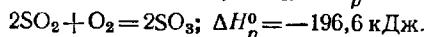
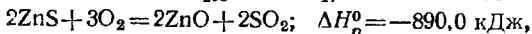
Определите стандартную теплоту образования $NH_3(г)$ и $NH_3 \cdot H_2O$, если теплота растворения $NH_3(г)$ в воде равна $-34,65$ кДж.

10. Вычислите стандартную теплоту образования сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$, если тепловой эффект реакции

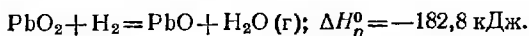


равен -5694 кДж.

11. Рассчитайте ΔH_{298}^0 $ZnSO_4$, если известно, что



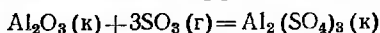
12. Восстановление диоксида свинца водородом протекает по уравнению



Определите стандартную теплоту образования PbO_2 .

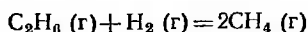
13. Вычислите стандартную теплоту образования бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (к), если ее стандартная теплота сгорания равна — 3227,54 кДж/моль, а стандартные теплоты образования H_2O и CO_2 см. табл. 1 приложения.

14. Вычислите тепловой эффект реакции



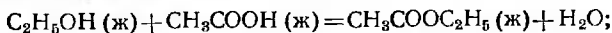
если известны стандартные теплоты образования реагирующих веществ.

15. Зная стандартные теплоты сгорания этана, метана и водорода (см. табл. 2 приложения), определите ΔH^0 реакции



16. Используя значение ΔH_{298}^0 реагирующих веществ, определите тепловой эффект реакции восстановления оксидом углерода диоксида свинца до оксида с образованием диоксида углерода.

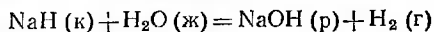
17. По стандартным теплотам сгорания веществ рассчитайте ΔH_{298}^0 системы



$$\Delta H_{\text{сгор.}}^0 \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 = -2254,21 \text{ кДж/моль.}$$

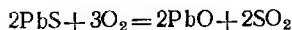
Конечные продукты сгорания — газообразный CO_2 и жидкая H_2O .

18. Определите тепловой эффект реакции



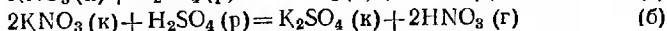
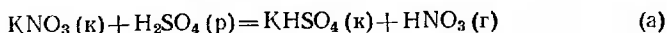
по стандартным теплотам образования веществ, участвующих в реакции, если $\Delta H_{\text{NaN(к)}}^0 = -56,94$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{NaOH(р)}}^0 = -469,47$ кДж/моль.

19. Определите тепловой эффект реакции



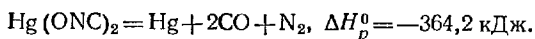
используя значение стандартных теплот образования реагирующих веществ.

20. При получении азотной кислоты из KNO_3 протекают следующие реакции:



Сколько теплоты выделяется (или поглощается) при получении 1 кг азотной кислоты, если 80 % ее образуется по реакции (а), $\Delta H_{\text{HNO}_3(\text{г})}^{\circ} = -133,90$ кДж/моль?

21. Разложение гремучей ртути при взрыве идет по уравнению

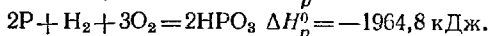
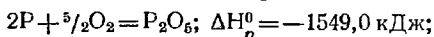


Определите объем выделившихся газов (н. у.) и количество теплоты, выделившейся при взрыве 1,5 кг $\text{Hg}(\text{ONC})_2$.

22. Определите количество теплоты, выделяющейся при взаимодействии 50 г фосфорного ангидрида с водой по реакции



если тепловые эффекты реакции равны:

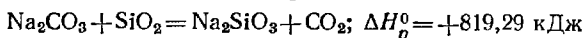


23. Вычислите количество теплоты, которое выделяется при сгорании 20 л диборана (н. у.), если $\Delta H_{298}^{\circ} \text{B}_2\text{O}_3(\text{к})$ и $\text{B}_2\text{H}_6(\text{г})$ соответственно равны -1264 и $+31,4$ кДж/моль. Целесообразно ли использовать в качестве топлива диборан вместо этана, если стандартная теплота сгорания этана $-1559,88$ кДж/моль?

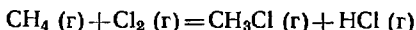
24. Найдите теплоту сгорания алмаза, если стандартная теплота сгорания графита равна $-393,51$ кДж/моль, а теплота фазового перехода С (графит) \rightarrow С (алмаз) равна $1,88$ кДж/моль.

25. Какое количество теплоты выделяется при превращении 1 кг красного фосфора в черный, если $\Delta H_{\text{P(красный)}}^{\circ} = -18,41$; $\Delta H_{\text{P(черный)}}^{\circ} = -43,20$ кДж/моль?

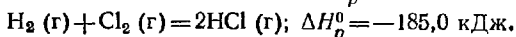
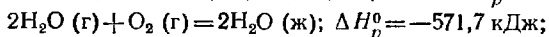
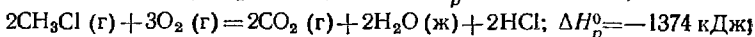
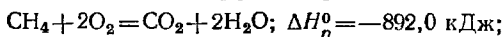
26. Сколько нужно затратить теплоты, чтобы разложить 200 г Na_2CO_3 до оксида натрия и диоксида углерода, если тепловые эффекты реакций равны:



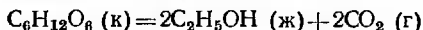
27. Рассчитайте тепловой эффект реакции:



если известны тепловые эффекты реакций:



28. Сколько теплоты выделится при разложении 54 г глюкозы по реакции



если $\Delta H_{298}^{\circ} C_6H_{12}O_6(к) = -1273,0$ кДж/моль; $\Delta H_{298}^{\circ} C_2H_5OH(ж) = -277,6$ кДж/моль; $\Delta H_{CO_2(г)}^{\circ} = -393,5$ кДж/моль.

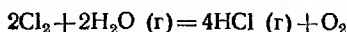
29. Определите тепловой эффект реакции восстановления оксида хрома (III) алюминием.

30. При сгорании 9,3 фосфора выделяется 229,5 кДж теплоты. Рассчитайте ΔH_{298}° оксида фосфора (V).

§ 4. ВЫЧИСЛЕНИЯ, ОСНОВАННЫЕ НА ВЗАИМОСВЯЗИ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ И ЭНТАЛЬПИИ

Пример 1. Расчет изменения внутренней энергии в химической реакции.

Рассчитайте ΔH_{298}° и ΔU системы:



если $\Delta H_{298}^{\circ} = -241,84$ кДж/моль, $\Delta H_{298}^{\circ} HCl(г) = 92,3$ кДж/моль.

Решение. Внутренняя энергия ΔU и энтальпия ΔH связаны между собой соотношением

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT,$$

где Δn — изменение числа молей газообразных продуктов реакции и исходных веществ ($\Delta n = \sum n_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}}$);

$$\begin{aligned} \Delta H &= 4\Delta H_{298}^{\circ} HCl(г) - 2\Delta H_{298}^{\circ} H_2O(г) = \\ &= 4(-92,3) - 2(-241,84) = -369,2 + 483,68 = 114,48 \text{ кДж;} \\ \Delta n &= 5 - 4 = 1; R = 8,3144 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; T = 298\text{К.} \end{aligned}$$

Изменение внутренней энергии в данной реакции равно

$$\Delta U = 114,48 - 1 \cdot 8,3144 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = 112,0 \text{ кДж.}$$

Внутренняя энергия системы увеличилась на 112,0 кДж.

Пример 2. Вычисление изменения внутренней энергии при фазовом переходе.

Определите изменение внутренней энергии при испарении 250 г воды при 20 °С, допуская, что пары воды подчиняются законам идеальных газов. Объемом жидкости по сравнению с объемом пара можно пренебречь. Удельная теплота парообразования воды 2451 Дж/г.

Решение. В случае испарения воды $\Delta n = 1$ $H_2O(ж) \rightarrow H_2O(г)$. Теплота парообразования воды ΔH равна: $2451 \text{ Дж/г} \times 18 \text{ г/моль} = 44118 \text{ Дж/моль} = 44,12 \text{ кДж/моль}$.

При определении изменения внутренней энергии учитывают число молей испаряющейся воды $\left(\frac{250}{18} = 13,89\right)$:

$$\Delta U = (44,12 - 1 \cdot 8,3144 \cdot 293 \cdot 10^{-3}) 13,89 = 579,0 \text{ кДж.}$$

Внутренняя энергия системы увеличилась на 579,0 кДж.

31. Вычислите изменение внутренней энергии при испарении 50 г этилового спирта при температуре кипения, если удельная теплота испарения его равна 857,7 Дж/г, а удельный объем пара при температуре кипения равен 607×10^{-3} л/г. Объемом жидкости пренебречь.

32. При взаимодействии водорода и кислорода с образованием воды (при 20 °С) выделяется 286,2 кДж теплоты на 1 моль водорода. Вычислите ΔU системы.

33. Рассчитайте ΔU при испарении 1 кг воды ($T = 423$ К), если теплота испарения воды равна 2110,0 кДж/кг. Считать пар идеальным газом и объемом жидкости пренебречь.

34. Молярная теплота испарения бензола равна 30,92 кДж/моль. Определите изменение внутренней энергии при испарении 200 г бензола ($t = 20$ °С). Считать, что пары бензола подчиняются законам идеальных газов. Объем жидкости незначителен по сравнению с объемом пара и им можно пренебречь.

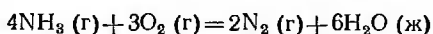
35. Определите ΔU при испарении 100 г воды при 20 °С, допуская, что пары воды подчиняются законам идеальных газов и что объем жидкости незначителен по сравнению с объемом пара. Удельная теплота парообразования воды 2451 Дж/г.

36. При растворении 1 моль цинка в разбавленной H_2SO_4 при 20 °С выделяется 143,1 кДж теплоты. Одновременно выделяется 1 моль водорода, причем против внешнего давления совершается работа. Определите изменение внутренней энергии.

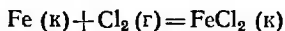
37. Внутренняя энергия при испарении 90 г воды при 100 °С возросла на 188,1 кДж. Удельный объем водяного пара равен 1,699 л/г, давление $1,0133 \cdot 10^5$ Па (1 атм). Определите теплоту парообразования воды (кДж/моль).

38. Найдите ΔU при испарении 100 г бензола при температуре его кипения (80,2 °С), приняв, что пары бензола подчиняются законам идеальных газов. Теплота испарения бензола 394 Дж/г. Объемом жидкости пренебречь.

39. Определите ΔH_{298}° и ΔU системы



40. Изменение внутренней энергии системы

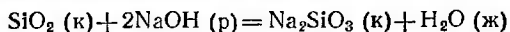


равно $-334,0$ кДж. Определите ΔH_{298}° реакции.

§ 5. ВЫЧИСЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Пример. Определение направления протекания химической реакции по величине изменения энергии Гиббса.

В каком направлении пойдет реакция, если реагирующие вещества взяты в стандартных условиях



$\Delta G_{f, 298, \text{SiO}_2(\text{к})}^\circ = -803,75$ кДж/моль; $\Delta G_{f, 298, \text{NaOH}(\text{р})}^\circ = -419,5$ кДж/моль; $\Delta G_{f, 298, \text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{к})}^\circ = -1427,8$ кДж/моль; $\Delta G_{f, 298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^\circ = -237,5$ кДж/моль?

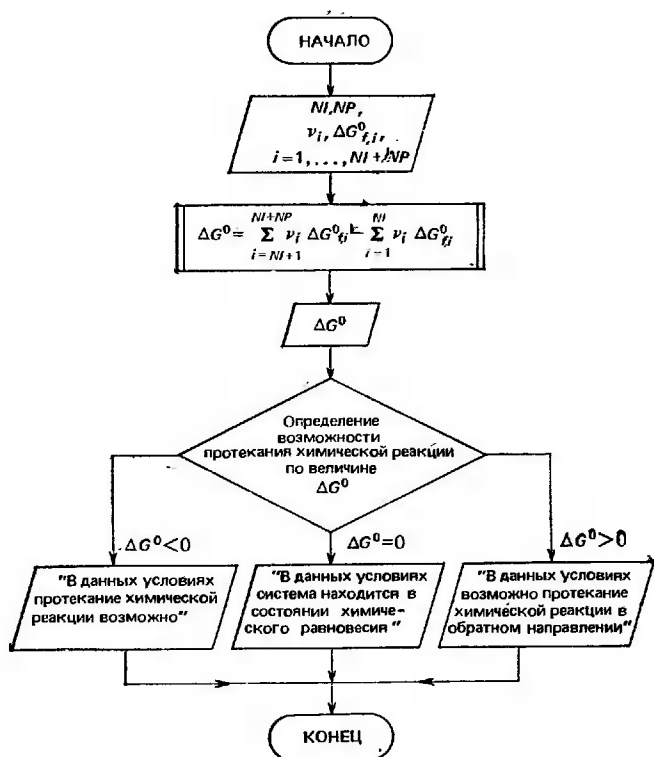


Рис. 7

Решение. Изменение энергии Гиббса в химической реакции равно разности между суммой $\Delta G_{f, i}^\circ$ продуктов реакции и суммой $\Delta G_{f, j}^\circ$ реагирующих веществ с учетом стехиометрических ко-

эффицентов:

$$\Delta G^0 = \sum_{i=1}^{Np} \nu_i \Delta G_{f,i}^0 - \sum_{j=1}^{NI} \nu_j \Delta G_{f,j}^0 ;$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta G_{f, 298, 8Na_2SiO_3 (к)}^0 + \Delta G_{f, 298, H_2O (ж)}^0 -$$

$$- \Delta G_{f, 298, SiO_2 (к)}^0 - 2\Delta G_{f, 298, NaOH (р)}^0 =$$

$$= -1427,8 + (-237,5) - (-803,75) - 2(-419,5) = -22,55 \text{ кДж.}$$

Если $\Delta G^0 < 0$, то протекание химической реакции в данных условиях возможно. Если $\Delta G^0 = 0$, то система находится в состоянии химического равновесия. Если $\Delta G^0 > 0$, то в данных условиях возможно протекание химической реакции в обратном направлении:

$$\Delta G_{298}^0 = -22,55 \text{ кДж}; \Delta G_{298}^0 < 0.$$

Следовательно, в стандартных условиях протекание данной химической реакции возможно.

Алгоритм расчета изменения энергии Гиббса в химической реакции аналогичен алгоритму расчета теплового эффекта по теплотам образования реагирующих веществ и продуктов реакции. Блок-схема алгоритма расчета изменения энергии Гиббса и определения возможности протекания химической реакции представлена на рис. 7.

Программа, соответствующая блок-схеме, изображенной на рис. 7, состоит из главной программы, подпрограммы-функции FUN (см. § 3, пример 2) и подпрограммы DG. Тексты главной программы и подпрограммы DG приведены ниже.

```

DIMENSION SC(6),DGF(6)
READ(1,1)NI,NP
1 FORMAT(2I2)
N=NI+NP
DO 2 I=1,N
2 READ(1,3)SC(I),DGF(I)
3 FORMAT(F4.1,F8.2)
DGXP=FUN(NI,NP,SC,DGF)
CALL LINE
WRITE(5,4)DGXP
4 FORMAT(10X,'I',3X,
* 'ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА В ХИМИЧЕ
* СКОЙ РЕАКЦИИ',
* 3X,'I'/10X,'I',18X,F8.2,'КДЖ',21X,'I')
CALL DG(DGXP)
END
SUBROUTINE DG(DGXP)
IF(DGXP)1,3,5
1 WRITE(5,2)
2 FORMAT(10X,'I',2X,
* 'В ДАННЫХ УСЛОВИЯХ ПРОТЕКАНИЕ ХИМИ

```

```

*ЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ',
*2X,'I'/10X,'I',21X,'ВОЗМОЖНО',22X,'I')
GO TO 7
3 WRITE(5,4)
4 FORMAT(10X,'I',2X,
*'В ДАННЫХ УСЛОВИЯХ СИСТЕМА НАХОДИТ
*СЯ В СОСТОЯНИИ',
*2X,'I'/10X,'I',15X,'ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕ
СИЯ',14X,'I')
GO TO 7
5 WRITE(5,6)
6 FORMAT(10X,'I',7X,
*'В ДАННЫХ УСЛОВИЯХ ВОЗМОЖНО ПРОТЕ
КАНИЕ',
*7X,'I"/10X,'I',5X,
*'ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ОБРАТНОМ
*НАПРАВЛЕНИИ',5X,'I')
7 CALL LINE
RETURN
END

```

Исходные данные для расчета: NI — число реагирующих веществ, NP — число продуктов реакции (I -я строка файла исходных данных), элементы массивов SC , DGF с номерами от 1 до NI — стехиометрические коэффициенты (моль), $\Delta G_{f,i}^{\circ}$ (кДж/моль) реагирующих веществ (строки файла исходных данных с номерами от 2 до $NI+1$), элементы массивов SC , DGF с номерами от $NI+1$ до $NI+NP$ — стехиометрические коэффициенты (моль), $\Delta G_{f,i}^{\circ}$ (кДж/моль) продуктов реакции (строки файла исходных данных с номерами от $NI+2$ до $NI+NP+1$).

Файл исходных данных для рассматриваемого примера:

```

□2 □2
□□1 □□-803.75
□□2 □□-419.5
□□1 □-1 427.8
□□1 □□-237.5

```

Файл результатов расчета:

```

I-----I
I      ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА В ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ      I
I      .                -22.55 КДЖ                          I
I      В ДАННЫХ УСЛОВИЯХ ПРОТЕКАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ    I
I      .                ВОЗМОЖНО                            I
I-----I

```

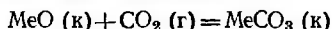
Составленная программа может быть использована для решения задач 41—53, 55.

41. Возможна ли следующая реакция:



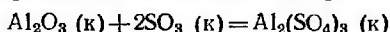
Ответ подтвердите, рассчитав ΔG_{298}° этой системы.

42. Определите ΔG_{298}° реакции



для металлов от Be до Ba. На основании этого сделайте вывод об изменении основных свойств оксидов этих металлов.

43. Исходя из величин ΔG_{298}° соединений, участвующих в реакции, определите, возможна ли реакция



44. Какая из реакций разложения KNO_3 характеризуется минимальным значением ΔG_{298}° :

- $\text{KNO}_3 = \text{K} + \text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$
- $2\text{KNO}_3 = \text{K}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $\text{KNO}_3 = \text{KNO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$

45. Возможно ли образование карбонила хрома при взаимодействии хрома с оксидом углерода? Какие условия являются оптимальными для протекания данной реакции?

46. Будут ли при 25°C протекать реакции:

- $\text{KH} + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} + \text{H}_2$
- $\text{KH} = \text{K} + \frac{1}{2}\text{H}_2$

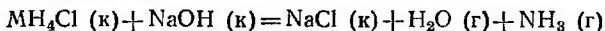
Как будет влиять повышение температуры на направленные указанные процессы?

47. Как изменяются основные свойства оксидов в ряду $\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{Rb}_2\text{O} \rightarrow \text{Cs}_2\text{O}$? Ответ дайте, рассчитав ΔG_{298}° системы



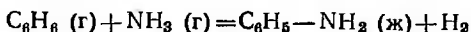
48. Какие из приведенных ниже водородных соединений получают непосредственно из элементов, а какие косвенным путем: $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$, $\text{H}_2\text{S}(\text{г})$, $\text{H}_2\text{Se}(\text{г})$, $\text{H}_2\text{Te}(\text{г})$?

49. В каком направлении будет протекать реакция получения аммиака



если реагирующие вещества взяты в стандартных условиях?

50. Используя значения ΔG_{298}° соединений, участвующих в реакции



определите, возможна ли эта реакция, $\Delta G_{298}^{\circ}, \text{В, Н}_2 - \text{NH}_3(\text{ж}) = 153,22 \text{ кДж/моль}$.

51. Рассчитайте ΔG_{298}° реакции $\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{NO}_2$ и сделайте вывод о возможности ее протекания, $\Delta G_{298}^{\circ}, \text{NH}_4\text{NO}_2 = 115,94 \text{ кДж/моль}$.

52. Могут ли приведенные ниже реакции протекать самопроизвольно при стандартных условиях:

- а) $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$
- б) $2\text{NH}_4\text{NO}_3 = 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 2\text{N}_2$
- в) $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$

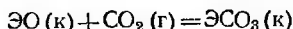
$\Delta G_{298}^{\circ}, \text{NH}_4\text{NO}_3 = -365,1 \text{ кДж/моль}$; $S_{298}^{\circ}, \text{NH}_4\text{NO}_3 = 150,6 \text{ Дж/моль}$.

53. Рассчитайте ΔG_{298}° следующих реакций:

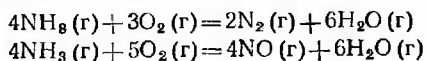
- а) $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
- б) $\text{ZnS} + \text{O}_2 = \text{ZnO} + \text{SO}_2$
- в) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{CO}_2$
- г) $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- д) $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$

Определите, могут ли эти реакции протекать самопроизвольно при стандартных условиях?

54. Как изменяются основные свойства оксидов элементов II-A группы? Ответ подтвердите расчетом G_{298}° реакций взаимодействия оксидов металлов с диоксидом углерода (IV)



55. Какая из приведенных ниже реакций характеризуется минимальным значением ΔG :

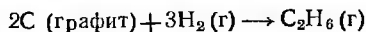


Ответ подтвердите, рассчитав ΔG_{298}° реакций.

§ 6. ВЫЧИСЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ * В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ

Пример 1. Определение изменения энтропии в химической реакции.

Определите изменение энтропии в стандартных условиях для следующей химической реакции:



* Значения S_{298}° для различных веществ см. в табл. I приложения.

Энтропии веществ, участвующих в химической реакции:

$$S_{298}^0, \text{C (графит)} = 5,74 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$S_{298}^0, \text{H}_2(\text{г}) = 130,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$S_{298}^0, \text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) = 229,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Р е ш е н и е. Изменение энтропии в химической реакции равно разности между суммой энтропий продуктов реакции и суммой энтропий реагирующих веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S^0 = \sum_{i=1}^{NP} \nu_i S_i^0 - \sum_{j=1}^{NI} \nu_j S_j^0;$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= S_{298}^0, \text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) - 2S_{298}^0, \text{C (графит)} - 3S_{298}^0, \text{H}_2(\text{г}) = \\ &= 229,5 - 2 \cdot 74 - 3 \cdot 130,6 = -173,78 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Алгоритм расчета изменения энтропии в химической реакции аналогичен алгоритму расчета теплового эффекта по теплотам образования реагирующих веществ и продуктов реакции. Программа на языке ФОРТРАН для расчета измерения энтропии в химической реакции состоит из главной программы и подпрограммы-функции FUN (см. § 3, пример 2). Текст главной программы приведен ниже:

```

DIMENSION SC(6),S(6)
READ(1,1)NI,NP
1 FORMAT(2I2)
N=NI+NP
DO 2 I=1,N
2 READ(1,3)SC(I),S(I)
3 FORMAT(F4.1,F8.2)
DSXP=FUN(NI,NP,SC,S)
CALL LINE
WRITE(5,4)DSXP
4 FORMAT(10X,'I',5X,
*'ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В ХИМИЧЕСКОЙ
*РЕАКЦИИ',
*7X,'I'/10X,'I',18X,F8.2,'ДЖ/К',20X,'I')
CALL LINE
END

```

Исходные данные для расчета: NI — число реагирующих веществ, NP — число продуктов реакции (1-я строка файла исходных данных), элементы массивов SC, S с номерами от 1 до NI — стехиометрические коэффициенты (моль), энтропии [Дж/(моль·К)] реагирующих веществ (строки файла исходных данных с номерами от 2 до $NI+1$), элементы массивов SC, S с номерами от $NI+1$ до $NI+NP$ —

стехиометрические коэффициенты (моль), энтропии [Дж/(моль·К)] продуктов реакции (строки файла исходных данных с номерами от $NI+2$ до $NI+NP+1$).

Файл исходных данных для рассматриваемого примера:

```

□2 □1
□□2 □□□□□5.74
□□3 □□□1 3 0.6
□□1 □□□2 2 9.5
    
```

Файл результатов для рассматриваемого примера:

```

I-----I
I      ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИЙ В ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ      I
I                                 -173.78 Дж/К                                 I
I-----I
    
```

Программа расчета изменения энтропии в химической реакции может быть использована для решения задач 46, 52.

Пример 2. Определение изменения энтропии при фазовых превращениях.

Удельная теплота плавления свинца 23 040 Дж/кг. Температура плавления свинца 327,4 °С. Найдите изменение энтропии при плавлении 250 г свинца.

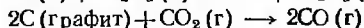
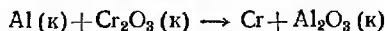
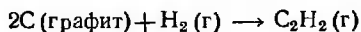
Решение. Изменение энтропии при переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое равно: $\Delta S = \Delta H/T$, где ΔH — теплота обратимого фазового превращения; T — абсолютная температура фазового превращения.

При определении изменения энтропии необходимо учесть массу вещества, претерпевшего фазовое превращение. Теплота плавления 250 г свинца: $23\,040 \cdot 0,25 = 5760$ Дж. Абсолютная температура плавления: $327,4 + 273,0 = 600,4$ К.

Изменение энтропии при плавлении 250 г свинца:

$$\Delta S = 5760/600,4 = 9,59 \text{ Дж/К.}$$

56. Определите изменение энтропии в следующих реакциях:



57. Рассчитайте изменение энтропии при плавлении 3 моль уксусной кислоты CH_3COOH , если температура плавления CH_3COOH 16,6 °С, а теплота плавления 194 Дж/г.

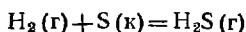
58. Вычислите изменение энтропии при испарении 250 г воды при 25 °С, если молярная теплота испарения воды при этой температуре равна 44,08 кДж/моль.

59. Теплота испарения бромбензола при 429,8 К равна 241,0 Дж/г. Определите ΔS при испарении 1,25 моль бромбензола.

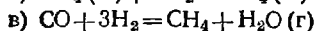
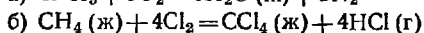
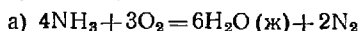
60. Изменение энтропии при плавлении 100 г меди равно 1,28 Дж/К. Рассчитайте удельную теплоту плавления меди, если температура плавления меди 1083 °С.

61. Удельная теплота плавления льда 33 480 Дж/кг. Определите изменение молярной энтропии при плавлении льда.

62. Определите ΔS_{298}° системы



63. Вычислите изменение энтропии при стандартных условиях в следующих реакциях [$S_{298}^{\circ}, \text{CCl}_4(\text{ж}) = 214,43$ Дж/(моль·К)]:



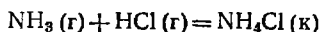
64. Рассчитайте ΔS_{298}° реакции разложения бертолетовой соли, если $S_{298}^{\circ}, \text{KClO}_3 = 142,97$ Дж/(моль·К), а $S_{298}^{\circ}, \text{KCl} = 82,68$ Дж/(моль·К).

65. Теплота плавления нафталина C_{10}H_8 равна 149 600 Дж/кг, а температура плавления 80,4 °С. Найдите изменение энтропии при плавлении 3,1 моль нафталина.

§ 7. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВЕЩЕСТВ

Пример. Вычисление изменения энергии Гиббса в химической реакции по значениям теплот образования и энтропий реагирующих веществ и продуктов реакции.

Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса для химической реакции



по значениям стандартных теплот образования и энтропий веществ, участвующих в реакции.

Вещество	NH_3	HCl	NH_4Cl
$\Delta H_f^{\circ}, 298, \text{ кДж/моль}$. . .	-46,19	-92,3	-315,39
$S_{298}^{\circ}, \text{ Дж/(моль·К)}$. . .	192,5	186,7	94,56

Р е ш е н и е. Изменение энергии Гиббса в химической реакции при температуре T можно вычислить по уравнению

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Тепловой эффект химической реакции ΔH_{298}° определяем по первому следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{NH}_4\text{Cl}(\text{к})) - \Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{NH}_3(\text{г})) -$$

$$-\Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{HCl}(\text{г})) = -315,39 - (-46,19) - (-92,3) = -176,9 \text{ кДж.}$$

Изменение энтропии в химической реакции:

$$\Delta S_{298}^{\circ} = S_{298}^{\circ}(\text{NH}_4\text{Cl}(\text{к})) - S_{298}^{\circ}(\text{NH}_3(\text{г})) -$$

$$- S_{298}^{\circ}(\text{HCl}(\text{г})) = 94,56 - 192,5 - 186,7 =$$

$$= -284,64 \text{ Дж/К.}$$

Изменение энергии Гиббса в химической реакции:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ}; T = 298 \text{ К;}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -176,9 - 298(-284,64) \cdot 10^{-8} =$$

$$= -92,08 \text{ кДж;}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -92,08 \text{ кДж; } \Delta G_{298}^{\circ} < 0.$$

Следовательно, в стандартных условиях протекание данной химической реакции возможно.

Блок-схема алгоритма расчета изменения энергии Гиббса по значениям теплот образования и энтропий веществ и определения возможности протекания химической реакции представлена на рис. 8.

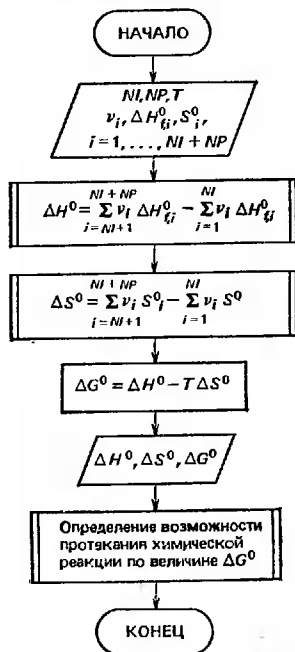


Рис. 8

Программа, соответствующая блок-схеме, изображенной на рис. 8, состоит из главной программы, подпрограммы-функции FUN (см. § 3, пример 2) и подпрограммы DG

(см. § 5). Текст главной программы приведен ниже.

```

DIMENSION SC(6),DHF(6),S(6)
READ(1,1)NI,NP,T
1 FORMAT(2I2,F7.2)
N=NI+NP
DO 2 I=1,N
2 READ(1,3)SC(I),DHF(I),S(I)
3 FORMAT(F4.1,2F8.2)
DHXP=FUN(NI,NP,SC,DHF)
DSXP=FUN(NI,NP,SC,S)
DGXP=DHXP-T*DSXP*0.001
CALL LINE
WRITE(5,4)DHXP
4 FORMAT(10X,'I',8X,
  
```

```

*ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ
*РЕАКЦИИ,
*9X,'I'/10X,'I',18X,F8.2,'КДЖ',21X,'I')
WRITE(5,5)DSXP
5 FORMAT(10X,'I',5X,
*ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В ХИМИЧЕСКОЙ
РЕАКЦИИ I',
*7X,'I'/10X,'I',18X,F8.2,'ДЖ/К',20X,'I')
WRITE(5,6)DGXP
6 FORMAT(10X,'I',3X,
*ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА В ХИМИЧЕ
*СКОЙ РЕАКЦИИ',
*3X,'I'/10X,'I',18X,F8.2,'КДЖ',21X,'I')
CALL DG(DGXP)
END

```

Исходные данные для расчета: NI — число реагирующих веществ, NP — число продуктов реакции, T — температура (К) (1-я строка файла исходных данных), элементы массивов SC, DHF, S с номерами от 1 до NI — стехиометрические коэффициенты (моль), теплоты образования (кДж/моль), энтропии [Дж/(моль·К)] реагирующих веществ (строки файла исходных данных с номерами от 2 до $NI+1$), элементы массивов SC, DHF, S с номерами от $NI+1$ до $NI+NP$ — стехиометрические коэффициенты (моль), теплоты образования (кДж/моль), энтропии [Дж/(моль·К)] продуктов реакции (строки файла исходных данных с номерами от $NI+2$ до $NI+NP+1$)

Файл исходных данных для рассматриваемого примера:

```

  2  1  2  98  0
  1  1  1  -46.  1  9  1  92.5
  1  1  1  -92.  3  1  1  86.7
  1  1  1  -3  15.  3  9  1  94.56

```

Файл результатов расчета:

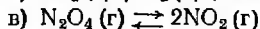
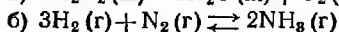
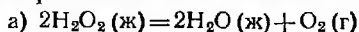
```

I-----I
I          ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ          I
I                    -176.90 КДЖ                        I
I          ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ    I
I                    -284.64 ДЖ/К                       I
I          ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА В ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ I
I                    -92.08 КДЖ                         I
I          В ДАННЫХ УСЛОВИЯХ ПРОТЕКАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ I
I                    ВОЗМОЖНО                          I
I-----I

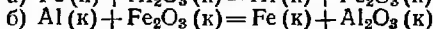
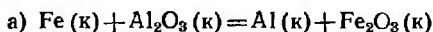
```

Составленная программа может быть использована для решения задач 66—75.

66. Укажите, какие из приведенных реакций протекают самопроизвольно и являются экзотермическими:



67. Укажите, какая из двух реакций будет протекать самопроизвольно:



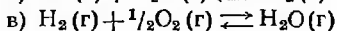
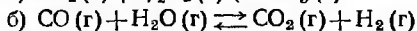
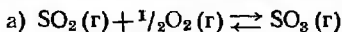
Значения ΔH_{298}° и S_{298}° , необходимые для расчета величины ΔG_{298}° , см. в табл. 1 приложения.

68. Вычислите значения ΔH_{298}° , ΔG_{298}° , ΔS_{298}° для процесса



и составьте ряд термической стабильности карбонатов MgCO_3 , BaCO_3 , CaCO_3 . Как влияет на течение этих процессов температура?

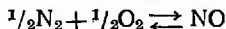
69. На основании значений ΔH_{298}° и S_{298}° реагирующих веществ вычислите ΔG_{298}° для следующих процессов:



Укажите, в каком направлении эти реакции будут протекать, приближаясь к равновесию.

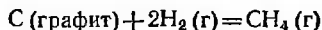
70. Вычислив ΔG_{298}° системы $\text{PbO}_2 + \text{Pb} = 2\text{PbO}$ на основании ΔH_{298}° и S_{298}° реагирующих веществ, определите, возможна ли эта реакция.

71. Определите тепловой эффект реакции



используя значения $\Delta G_{\text{NO}}^\circ$ и S_{298}° реагирующих веществ.

72. Вычислите изменение энергии Гиббса при 25 °С для процесса

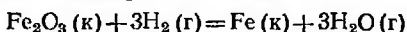


зная ΔH_{298}° и S_{298}° реагирующих веществ и стандартную теплоту сгорания метана.

73. Рассчитайте изменение энергии Гиббса при 25 °С процесса взаимодействия гидрида калия с водой, используя значения ΔH_{298}° и S_{298}° реагирующих веществ. Как влияет изменение температуры на смещение равновесия процесса?

74. Вычислите $\Delta H_{298}^{\circ} \text{Na}_2\text{O}_2(\text{к})$, если ΔG_{298}° и $S_{298}^{\circ} \text{Na}_2\text{O}_2$ соответственно равны $-447,2$ кДж/моль и $93,3$ Дж/(моль \times К). Значения S_{298}° кристаллического натрия и молекулярного кислорода см. в табл. 1 приложения.

75. В каком направлении нижеприведенная реакция будет протекать самопроизвольно:



Необходимые для расчета ΔG_{298}° реакции значения ΔH_{298}° и S_{298}° реагирующих веществ см. в табл. 1 приложения.

РАЗДЕЛ 2

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

§ 8. ОСНОВНЫЕ ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ

Пример 1. Приведение объема газа к нормальным условиям.

Какой объем (н. у.) займут $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ газа, находящиеся при 50°C и давлении $0,954 \cdot 10^5 \text{ Па}$?

Решение. Для приведения объема газа к нормальным условиям пользуются общей формулой, объединяющей законы Бойля — Мариотта и Гей-Люссака:

$$pV/T = p_0V_0/T_0.$$

Объем газа (н. у.) равен $V_0 = \frac{pVT_0}{Tp_0}$, где $T_0 = 273 \text{ К}$; $p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $T = 273 + 50 = 323 \text{ К}$;

$$V_0 = \frac{0,954 \cdot 10^5 \cdot 0,40 \cdot 10^{-3} \cdot 273}{323 \cdot 1,013 \cdot 10^5} \text{ м}^3 = 0,32 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

При (н. у.) газ занимает объем, равный $0,32 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Пример 2. Вычисление относительной плотности газа по его молекулярной массе.

Вычислите плотность этана C_2H_6 по водороду и воздуху.

Решение. Из закона Авогадро вытекает, что относительная плотность одного газа по другому равна отношению молекулярных масс (M_1) этих газов, т. е. $D = M_1/M_2$. Если $M_1 \text{C}_2\text{H}_6 = 30$, $M_2 \text{H}_2 = 2$, средняя молекулярная масса воздуха равна 29, то относительная плотность этана по водороду равна $D_{\text{H}_2} = 30/2 = 15$.

Относительная плотность этана по воздуху: $D_{\text{возд}} = 30/29 = 1,03$, т. е. этан в 15 раз тяжелее водорода и в 1,03 раза тяжелее воздуха.

Пример 3. Определение средней молекулярной массы смеси газов по относительной плотности.

Вычислите среднюю молекулярную массу смеси газов, состоящей из 80 % метана и 20 % кислорода (по объему), используя значения относительной плотности этих газов по водороду.

Решение. Часто вычисления производят по правилу смешения, которое заключается в том, что отношение объемов газов

в двухкомпонентной газовой смеси обратно пропорционально разностям между плотностью смеси и плотностями газов, составляющих эту смесь. Обозначим относительную плотность газовой смеси по водороду через D_{H_2} . Она будет больше плотности метана, но меньше плотности кислорода:

$$\frac{V_{CH_4}}{V_{O_2}} = \frac{16 - D_{H_2}}{D_{H_2} - 8}; \quad \frac{80}{20} = \frac{16 - D_{H_2}}{D_{H_2} - 8};$$

$$80D_{H_2} - 640 = 320 - 20D_{H_2}; \quad D_{H_2} = 9,6.$$

Плотность этой смеси газов по водороду равна 9,6. Средняя молекулярная масса газовой смеси M_{H_2} равна удвоенной ее плотности по водороду: $M_{H_2} = 2D_{H_2} = 9,6 \cdot 2 = 19,2$.

Пример 4. Вычисление молярной массы газа.

Масса $0,327 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ газа при 13°C и давлении $1,040 \cdot 10^5 \text{ Па}$ равна $0,828 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$. Вычислите молярную массу газа.

Решение. Вычислить молярную массу газа можно, используя уравнения Менделеева — Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{M} RT,$$

где m — масса газа; M — молярная масса газа; R — молярная (универсальная) газовая постоянная, значение которой определяется принятыми единицами измерения.

Если давление измерять в Па, а объем в м^3 , то $R = 8,3144 \times 10^3 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}$.

Тогда молярная масса газа равна

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0,828 \cdot 10^{-3} \cdot 8,3144 \cdot 10^3 \cdot 286}{1,040 \cdot 10^5 \cdot 0,327 \cdot 10^{-3}} = 57,8 \text{ г/моль.}$$

76. Масса 10^{-3} м^3 азота (н. у.) равна $1,251 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$. Вычислите плотность азота по водороду и воздуху.

77. При н. у. масса $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ газа равна $1,806 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$. Определите плотность газа по диоксиду углерода CO_2 и метану CH_4 , а также молекулярную массу газа.

78. Плотность газа по воздуху равна 2,562. Вычислите массу 10^{-3} м^3 газа при н. у.

79. Средняя плотность по водороду газовой смеси, состоящей из водорода и кислорода, равна 12,5. Вычислите объемные доли (%) водорода и кислорода в смеси.

80. Вычислите среднюю плотность по воздуху газовой смеси, объемные доли газов в которой для CH_4 и C_2H_4 равны 52 и 48 %.

81. При 17°C и давлении $1,040 \cdot 10^5 \text{ Па}$ масса $0,624 \times 10^{-3} \text{ м}^3$ газа равна $1,56 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$. Определите молекулярную массу газа.

82. Газ, плотность которого по воздуху 0,6, содержится в сосуде емкостью $0,02 \text{ м}^3$ под давлением $1,038 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при 20°C . Определите массу газа.

83. Объем резиновой камеры автомобильной шины равен $0,025 \text{ м}^3$, давление в ней $5,0665 \cdot 10^6 \text{ Па}$. Определите массу воздуха, находящегося в камере, при 20°C .

84. Рассчитайте молекулярную массу газа, если $7 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ его при 20°C и $0,253 \cdot 10^6 \text{ Па}$ занимают объем $22,18 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

85. Давление воздуха в автомобильной шине равно $3,0399 \cdot 10^6 \text{ Па}$ при 15°C . Как изменится давление в шине при нагревании ее до 60°C от трения при движении автомобиля? Объем считать постоянным.

86. Определите массу паров толуола в помещении объемом 30 м^3 при 25°C . Давление паров толуола при этой температуре равно 2972 Па .

87. Рассчитайте среднюю молекулярную массу и плотность по диоксиду углерода смеси газов, содержащей по объему 38% фосгена COCl_2 и 62% хлора Cl_2 .

88. Определите массу 10^{-3} м^3 газовой смеси, содержащей (по объему) 50% водорода и 50% диоксида углерода (н. у.).

89. Газ (н. у.) занимает объем 1 м^3 . При какой температуре объем газа утроится, если давление газа не меняется?

90. При каком давлении масса хлора объемом $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ составит $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$, если $t = 23^\circ\text{C}$?

91. Определите давление кислорода, если $0,1 \text{ кг}$ этого газа находится в сосуде объемом $0,02 \text{ м}^3$ при 20°C .

92. Какую массу CaCO_3 надо взять, чтобы получить при его прокаливании диоксид углерода, занимающий объем $25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ при 15°C и давлении $104\,000 \text{ Па}$?

93. Вычислите объем $0,100 \text{ кг}$ газовой смеси состава $3\text{CO} + 2\text{CO}_2$ при 50°C и давлении $98\,600 \text{ Па}$.

94. Из $5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ хлората калия KClO_3 было получено $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ кислорода, измеренного при 20°C и давлении $111\,900 \text{ Па}$. Определите массовую долю примесей в хлорате калия.

95. Определите давление $0,05 \text{ кг}$ этилена в сосуде объемом 10^{-2} м^3 при -2°C .

§ 9. ГАЗОВЫЕ СМЕСИ. ЗАКОН ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ (ЗАКОН ДАЛЬТОНА)

Пример 1. Определение парциальных давлений газов и смеси. В баллоне объемом 10^{-2} м^3 при 18°C находится $14 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ кислорода и $12 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ аммиака. Определите парциальное давление каждого из газов в смеси.

Решение. Парциальное давление газа — та часть общего давления в газовой смеси, которая обусловлена данным газом. Парциальное давление газа в смеси равно тому давлению газа, которым он обладал бы, занимая такой же объем, какой занимает смесь при

той же температуре. Если в газовой смеси между газами нет химического взаимодействия, то общее давление газовой смеси $p_{\text{общ}}$ равно сумме парциальных давлений газов, входящих в эту смесь, $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$ (закон Дальтона):

$$p_{\text{общ}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n$$

Состав газовых смесей может выражаться массовыми и объемными долями, молярными долями, количеством вещества.

Массовая доля газа ω_n в смеси равна отношению массы газа m_n к массе всей газовой смеси m : $\omega_n = m_n/m$.

Объемная доля газа φ_n в смеси равна отношению объема газа V_n к объему газовой смеси V , взятых при одинаковой температуре и давлении:

$$\varphi_n = V_n/V.$$

Молярная доля газа χ в смеси равна отношению числа молей газа n_i к общему числу молей $\sum n_i$ газов, составляющих данную смесь:

$$\chi = n_i / \sum n_i.$$

Находим количество вещества кислорода и аммиака по отношению массы газа к его молекулярной массе:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{m(\text{O}_2)}{M_r(\text{O}_2)} = \frac{14 \cdot 10^{-3}}{32} = 0,438 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{m(\text{NH}_3)}{M_r(\text{NH}_3)} = \frac{12 \cdot 10^{-3}}{17} = 0,707 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Используя уравнение Менделеева — Клапейрона, находим парциальное давление каждого газа в смеси:

$$p'_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} RT}{V}; \quad p'_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3} RT}{V};$$

$$p'_{\text{O}_2} = \frac{0,438 \cdot 10^{-3} \cdot 8,3144 \cdot 10^3 \cdot 291}{0,01} \text{ Н/м}^2 = 106\,000 \text{ Па};$$

$$p'_{\text{NH}_3} = \frac{0,707 \cdot 10^{-3} \cdot 8,3144 \cdot 10^3 \cdot 291}{0,01} \text{ Н/м}^2 = 171\,000 \text{ Па}.$$

Пример 2. Определение давления газовой смеси.

В сосуде объемом $0,05 \text{ м}^3$ при 25°C содержится смесь из $0,020 \text{ м}^3$ этилена под давлением $83\,950 \text{ Па}$ и $0,015 \text{ м}^3$ метана под давлением $95\,940 \text{ Па}$. Найдите общее давление газов в сосуде.

Решение. Сначала определяем парциальное давление каждого из газов:

$$p_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} V_{\text{C}_2\text{H}_4}}{V} = \frac{83\,950 \cdot 0,02}{0,05} = 33\,580 \text{ Па};$$

$$p_{\text{CH}_4} = \frac{p_{\text{CH}_4} V_{\text{CH}_4}}{V} = \frac{95\,940 \cdot 0,015}{0,05} = 28\,782 \text{ Па}.$$

Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений газов: $p_{\text{общ}} = 33\,580 + 28\,782 = 62\,362 \text{ Па}$.

Пример 3. Определение парциальных давлений газов в смеси по объемной доле газов в смеси и общему давлению.

В сухом воздухе объемные доли газов, содержащихся в нем, следующие: азота — 78,09 %, кислорода — 20,95, аргона — 0,93, диоксида углерода — 0,03 %. Вычислите парциальные давления составляющих смесь газов, если общее давление газовой смеси 101 325 Па.

Р е ш е н и е. Парциальное давление газа в смеси равно произведению общего давления газовой смеси на объемную долю газа в смеси:

$$p_n = p \varphi_n$$

$$p_{N_2} = 101\,325 \cdot 0,7809 = 79\,125 \text{ Па}; \quad p_{Ar} = 101\,325 \cdot 0,0093 = 942 \text{ Па};$$

$$p_{O_2} = 101\,325 \cdot 0,2095 = 21\,228 \text{ Па}; \quad p_{CO_2} = 101\,325 \cdot 0,0003 = 30 \text{ Па}.$$

96. При 0°C в сосуде объемом $14 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ содержится $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ водорода и $6,30 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ азота. Определите парциальное давление азота и общее давление смеси.

97. В газометре над водой при 20°C и давлении 98 500 Па находится $8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ кислорода. Давление водяного пара при 20°C равно 2335 Па. Какой объем (н. у.) займет кислород, находящийся в газометре?

98. Газовая смесь состоит из $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ азота, находящегося под давлением 95 940 Па, и $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ кислорода. Объем смеси $8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Общее давление газовой смеси 104 200 Па. Под каким давлением взят кислород?

99. $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ водорода собраны над водой при 33°C и давлении 96 000 Па. Определите объем сухого водорода (н. у.). Упругость насыщенного водяного пара при 33°C равна 5210 Па.

100. В газонаполненных лампах содержится смесь газов, имеющая объемный состав: 86 % Ar и 14 % N_2 . Рассчитайте парциальное давление каждого из газов, если общее давление равно 39 990 Па.

101. Водород объемом $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ находится под давлением 100 500 Па. Какой объем аргона под таким же давлением надо прибавить к водороду, чтобы при неизменном общем давлении парциальное давление аргона в смеси стало равным 83 950 Па?

102. Газовая смесь составлена из $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ метана под давлением 96 000 Па, $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ водорода под давлением 84 000 Па и $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ диоксида углерода под давлением 109 000 Па. Объем смеси $8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Определите парциальные давления газов в смеси и общее давление смеси.

103. Газовая смесь состоит из оксида и диоксида азота. Вычислите объемные доли газов в смеси, если парциальные давления газов соответственно равны 39 990 и 66 650 Па.

104. Равновесная смесь



содержащая 0,7 кмоль CO, 0,2 кмоль Cl₂ и 0,5 кмоль COCl₂, находится под давлением 10⁵ Па. Найдите парциальные давления газов в смеси.

105. В закрытом сосуде объемом 6 · 10⁻³ м³ находится при 10 °С смесь, состоящая из 8,8 · 10⁻³ кг диоксида углерода, 3,2 · 10⁻³ кг кислорода и 1,2 · 10⁻³ кг метана. Вычислите общее давление газовой смеси, парциальные давления газов и их объемные доли (%).

§ 10. МОЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ ГАЗА. ВЫЧИСЛЕНИЕ АБСОЛЮТНЫХ МАСС И РАЗМЕРОВ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Пример 1. Определение объема газа по заданной массе.

Какой объем (н. у.) занимает 3 · 10⁻³ кг фосгена COCl₂?

Решение. Исходя из молярного объема фосгена и его молярной массы (98,92 г), находим объем, занимаемый 3 · 10⁻³ кг фосгена:

$$98,92 \text{ кг COCl}_2 - 22,4 \text{ м}^3 \\ 3 \cdot 10^{-3} \text{ кг COCl}_2 - x \quad x = \frac{3 \cdot 10^{-3} \cdot 22,4}{98,92} = 0,682 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

3 · 10⁻³ кг фосгена (н. у.) занимает объем 0,682 · 10⁻³ м³.

Пример 2. Определение массы газа по заданному объему.

Определите массу 0,55 · 10⁻³ м³ азота при 23 °С и давлении 96 000 Па, если масса 10⁻³ м³ азота равна 1,251 · 10⁻³ кг (н. у.).

Решение. Приводим объем газа к н. у.:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T}; \quad V_0 = \frac{T_0 pV}{p_0 T};$$

$$V_0 = \frac{273 \cdot 96\,000 \cdot 0,55 \cdot 10^{-3}}{101\,325 \cdot 296} = 0,481 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Затем рассчитываем массу m вычисленного объема азота:

$$10^{-3} \text{ м}^3 \text{ газа} - 1,251 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \\ 0,481 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \text{ » } - x \quad x = \frac{0,481 \cdot 10^{-3} \cdot 1,251 \cdot 10^{-3}}{10^{-3}} = \\ = 0,601 \cdot 10^{-3} \text{ кг.}$$

Пример 3. Вычисление абсолютной массы молекулы вещества.

Определите массу молекулы газа, если масса 10⁻³ м³ газа (н. у.) равна 0,1785 · 10⁻³ кг.

Решение. Исходя из молярного объема газа, определяем киломоль газа:

$$10^{-3} \text{ м}^3 \text{ газа} - 0,1785 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \\ 22,4 \text{ м}^3 \text{ » } - x \quad x = \frac{22,4 \cdot 0,1785 \cdot 10^{-3}}{10^{-3}} = 4,0 \text{ кг.}$$

Число молекул в 1 кмоль любого вещества равно постоянной Авогадро (6,02 · 10²⁶). Следовательно, масса молекулы m газа равна

$$m = \frac{4}{6,02 \cdot 10^{26}} = 0,665 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

Пример 4. Определение объема и радиуса атома элемента.

Рассчитайте объем и радиус атома кальция. Плотность кальция равна: $\rho = 1,55 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение. Молярный объем кальция равен (M — молярная масса кальция)

$$V = \frac{n}{\rho} = \frac{40,08}{1,55 \cdot 10^3} = 25,86 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Так как у большинства металлов расположение атомов соответствует плотнейшей упаковке шаров (если принять, что атомы имеют форму шара и в кристалле касаются друг друга), то истинный объем шаров составляет 74 % от общего объема: $25,86 \cdot 10^{-3} \cdot 0,74 = 19,14 \times 10^{-3} \text{ м}^3$.

$$\text{Объем атома кальция равен: } V_A = \frac{19,14 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 3,18 \cdot 10^{-26} \text{ м}^3.$$

Если рассматривать атом в виде шара, то радиус атома равен:

$$\begin{aligned} R &= \sqrt[3]{\frac{3V_A}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 3,18 \cdot 10^{-26}}{4 \cdot 3,14}} = \sqrt[3]{\frac{9,54 \cdot 10^{-26}}{12,56}} = \\ &= \sqrt[3]{0,7595 \cdot 10^{-26}} = \sqrt[3]{7,595 \cdot 10^{-27}} = 1,97 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \end{aligned}$$

106. В $0,1 \text{ м}^3$ воздуха содержится $6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ ксенона. В каком объеме воздуха (н. у.) содержится 10^{25} молекул ксенона?

107. Молекула некоторого вещества имеет массу, равную $1,2 \cdot 10^{-25}$ кг. Определите молекулярную массу вещества.

108. Сколько молекул CO_2 получится при сгорании $4 \cdot 10^{-6}$ кг углерода?

109. Если отсчитывать по 60 молекул в 1 мин, то сколько лет потребуется для того, чтобы пересчитать то количество молекул, которое содержится в 1 кг I_2 (считать год равным 365 дням)?

110. Сравните число молекул, содержащееся в 4 кг H_2SO_4 , с числом молекул, содержащимся в 4 кг HNO_3 . В каком случае и во сколько раз число молекул больше?

111. Масса 10^{-3} м^3 газа (н. у.) равна $1,175 \cdot 10^{-3}$ кг. Вычислите молекулярную массу газа и массу одной молекулы газа.

112. Масса $87 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ пара при 62°C и давлении $1,01 \times 10^5 \text{ Па}$ равна $0,24 \cdot 10^{-3}$ кг. Вычислите молекулярную массу вещества и массу одной молекулы вещества.

113. Какое количество (кмоль) содержится: а) в $0,1 \text{ м}^3$ водорода (н. у.); б) в $0,1$ кг водорода (н. у.); в) в стакане воды ($0,250$ кг); г) в ведре воды (10^{-2} м^3)?

114. В какой массе сероуглерода содержится столько же молекул, сколько их в $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ воды?

115. Какой объем оксида азота (II) образуется при взаимодействии $0,5 \cdot 10^{21}$ молекул азота с кислородом?

116. Сколько молекул содержится в 10^{-3} м³ метана CH_4 , находящегося при 4°C и давлении $1,013310^{-6}$ Па?

117. Где содержится больше молекул: в 10^{-3} м³ хлора при 23°C и давлении 98 500 Па или в 10^{-3} оксида углерода при 55°C и давлении 10 600 Па?

118. Какой объем (н. у.) занимают $13 \cdot 10^{20}$ молекул газа?

119. Определите, в каком объеме аргона содержится $5 \cdot 10^{16}$ молекул при 20°C и давлении 1333 Па.

120. Вычислите приблизительно радиусы атомов железа и золота, если плотности этих металлов соответственно равны 7900 и 19 300 кг/м³.

121. Радиус атома алюминия равен $1,43 \cdot 10^{-10}$ м. Определите плотность алюминия.

122. Вычислите плотность калия и радиус его атома, если молярный объем калия $45,37 \cdot 10^{-3}$ м³.

123. Определите, сколько молекул газа содержится в 1 м³ газа при 32°C в космосе при давлении $133,3 \cdot 10^{-16}$ Па.

124. Объем паров $0,2 \cdot 10^{-3}$ кг вещества при 17°C и давлении 10174,7 Па равен $48 \cdot 10^{-6}$ м³. Рассчитайте молекулярную массу вещества и массу молекулы этого вещества.

125. Масса диоксида углерода, заполнившего колбу при 19°C и давлении 102107,8 Па, равна $0,38 \cdot 10^{-3}$ кг. Масса колбы с воздухом при тех же условиях равна $32,48 \cdot 10^{-3}$ кг, а с водой — $235,70 \cdot 10^{-3}$ кг. Масса 10^{-6} м³ воздуха (н. у.) равна $129 \cdot 10^{-8}$ кг. Вычислите молекулярную массу газа. Рассчитайте абсолютную и относительную ошибки в определении молекулярной массы газа (по сравнению с теоретической величиной).

§ 11. ВЫЧИСЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭКВИВАЛЕНТОВ ЭЛЕМЕНТОВ И СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Пример 1. Определение молярной массы эквивалента элемента.

Рассчитайте молярную массу эквивалента металла и его атомную массу, если $1,215 \cdot 10^{-3}$ кг его вытесняют из серной кислоты $1,12 \cdot 10^{-3}$ м³ водорода (н. у.). Степень окисления металла в соединении +2.

Решение. Эквивалент — это такая реальная условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода. Массу одного моля эквивалента элемента называют *молярной массой эквивалента*. В приведенных соединениях HCl , H_2S , NH_3 , CH_4 молярная масса эквивалента равна, г/моль: хлора — 35,5, серы — 16, азота — 4,67, углерода — 3. Эта задача решается на основе закона эквивалентов, согласно которому химические элементы (сложные вещества) соединяются между

собой или замещают друг друга в количествах, пропорциональных их молярным массам эквивалентов.

По условию задачи из серной кислоты металл Me вытесняет 0,1 моль атомов водорода, т. е. 0,1 молярной массы эквивалента:

$$\frac{1,12 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} = 0,05 \text{ моль.}$$

Следовательно, молярная масса эквивалента металла равна

$$\frac{1,215 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 12,15 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} = 12,15 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса эквивалента связана с атомной массой элемента соотношением: $M [(1/z) X] = \frac{M_X}{z}$, где z — степень окисления элемента. Так как у металла степень окисления 2, то $M_X = 2M (1/2X) = 24,3$ г/моль.

По периодической таблице Менделеева находим, что металл с относительной атомной массой 24,30 — магний.

Пример 2. Определение молярной массы эквивалента элемента по его массовой доле в химическом соединении.

Вычислите молярную массу эквивалента металла, если в его хлориде массовая доля хлора 79,78 %, молярная масса эквивалента хлора 35,45 г/моль.

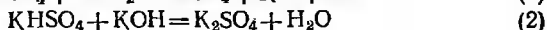
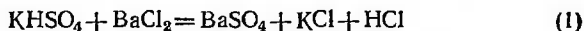
Решение. Массовая доля ω металла в хлориде равна; $\omega = 100 - 79,78 = 20,22$ %.

Согласно закону эквивалентов отношение массы металла и хлора в соединении (20,22 : 79,78) должны быть равны отношению их молярных масс эквивалента:

$$\frac{20,22}{79,78} = \frac{M (1/z \text{ Me})}{35,45}; \quad M (1/z \text{ Me}) = \frac{20,22 \cdot 35,45}{79,78} = 8,98 \text{ г/моль.}$$

Пример 3. Определение молярной массы эквивалента сложных веществ в реакциях обмена.

Вычислите молярную массу эквивалента KHSO_4 в следующих реакциях:



Решение. Значение эквивалента вещества зависит от того, в какой конкретной реакции участвует это вещество. Молярная масса эквивалента основания может быть вычислена как частное от деления молярной массы основания на его кислотность, определяемую числом вступающих в реакцию гидроксильных групп. Для вычисления молярной массы эквивалента кислоты необходимо молярную массу кислоты разделить на ее основность, которая определяется числом атомов водорода, замещающихся на атомы металла.

Для того чтобы вычислить молярную массу эквивалента соли, надо молярную массу соли разделить на произведение числа атомов металла в молекуле соли на его степень окисления.

В реакции (1) 1 моль KHSO_4 взаимодействует с 1 моль BaCl_2 , а эквивалент KHSO_4 — с эквивалентом BaCl_2 . Молярная масса эквивалента BaCl_2 равна половине его молярной массы, следовательно, молярная масса эквивалента KHSO_4 равна половине его молярной массы:

$$M (1/2 \text{ KHSO}_4) = \frac{M (\text{KHSO}_4)}{2} = 136,2 = 68 \text{ г/моль.}$$

В реакции (2) 1 моль KHSO_4 взаимодействует с 1 моль KOH , а эквивалент KHSO_4 — с эквивалентом KOH . Молярная масса эквивалента KOH равна его молярной массе, а значит, молярная масса эквивалента KHSO_4 равна его молярной массе, т. е. 136 г/моль.

Пример 4. Вычисление молярной массы эквивалента сложного вещества по реакции взаимодействия его с другим веществом.

На нейтрализацию $0,728 \cdot 10^{-3}$ кг щелочи израсходовано $0,535 \times 10^{-3}$ кг HNO_3 . Вычислите молярную массу эквивалента щелочи.

Решение. Молярная масса эквивалента HNO_3 равна ее молярной массе 63 г/моль. Вещества взаимодействуют между собой в массах, пропорциональных их молярным массам эквивалента, т. е. $0,728 \cdot 10^{-3}$ кг щелочи взаимодействует с $0,535 \cdot 10^{-3}$ кг HNO_3 :

$$M(1/z \text{ MeOH}) = \frac{0,728 \cdot 10^{-3} \cdot 63}{0,535 \cdot 10^{-3}} = 85,7 \text{ г/моль.}$$

126. Определите молярные массы эквивалентов H_2SO_4 и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в следующих реакциях:

- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} = \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{HCl} = \text{CuOHCl} + \text{H}_2\text{O}$

127. Определите молярную массу эквивалента металла в следующих соединениях: Mn_2O_7 , $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Cu_2O_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Ag_2O , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CuPO_4 .

128. Вычислите молярную массу эквивалента H_3PO_4 при реакциях обмена, в результате которых образуются кислые и нормальные соли.

129. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла, если при соединении $7,2 \cdot 10^{-3}$ кг металла с хлором было получено $28,2 \cdot 10^{-3}$ кг соли. Молярная масса эквивалента хлора равна 35,45 г/моль.

130. При нагревании $20,06 \cdot 10^{-3}$ кг металла было получено $21,66 \cdot 10^{-3}$ кг оксида. Найдите молярную массу эквивалента металла, если молярная масса эквивалента кислорода равна 8 г/моль.

131. Молярная масса эквивалента некоторого элемента равна 24,99 г/моль. Вычислите: а) массовую долю (%) кислорода в оксиде этого элемента; б) объем (м^3) водорода, который потребуется для восстановления $4,95 \cdot 10^{-3}$ кг его кислородного соединения.

132. Мышьяк образует два оксида, массовая доля мышьяка в которых соответственно равна 65,2 и 75,7 %. Рассчитайте молярную массу эквивалента мышьяка в этих оксидах.

133. Вычислите молярную массу эквивалента цинка, если $1,168 \cdot 10^{-3}$ кг его вытеснили из кислоты $438 \cdot 10^{-9}$ м³ водорода, измеренного при 17 °С и давлении 98642 Па.

134. При восстановлении $5,1 \cdot 10^{-3}$ кг оксида металла (III) образовалось $2,7 \cdot 10^{-3}$ кг воды. Определите молярную массу эквивалента и атомную массу металла; $M(1/2\text{H}_2\text{O}) = 9$ г/моль.

135. На нейтрализацию $0,471 \cdot 10^{-3}$ кг фосфористой кислоты израсходовано $0,644 \cdot 10^{-3}$ кг КОН. Вычислите молярную массу эквивалента кислоты.

136. На осаждение хлора, содержащегося в $0,666 \cdot 10^{-3}$ кг соли, израсходовано $1,0880 \cdot 10^{-3}$ кг AgNO_3 . Вычислите молярную массу эквивалента соли.

137. Рассчитайте молярную массу эквивалента, если массовая доля серы в соединении этого элемента с серой равна 13,8 %; $M(1/2\text{S}) = 16,03$ г/моль.

138. Вычислите молярную массу эквивалента металла, если $0,34 \cdot 10^{-3}$ кг этого металла вытесняют из кислоты $59,94 \cdot 10^{-6}$ м³ водорода, измеренного при 0 °С и давлении 94 643 Па.

139. Определите молярную массу двухвалентного металла, если $14,2 \cdot 10^{-3}$ кг оксида этого металла образуют $30,2 \cdot 10^{-3}$ кг сульфата металла.

140. Рассчитайте молярную массу эквивалента, если при получении средней соли некоторого металла на каждые $2 \cdot 10^{-3}$ кг металла расходуется $3,27 \cdot 10^{-3}$ кг H_3PO_4 ; $0,006$ кг этого металла вытесняет из H_3PO_4 такой объем водорода, сколько его вытесняет $2,7 \cdot 10^{-3}$ кг алюминия.

141. $4,086 \cdot 10^{-3}$ кг металла вытесняют из кислоты $1,4$ л водорода, измеренного при н. у. Эта же масса металла вытесняет $12,95 \cdot 10^{-3}$ кг свинца из растворов его солей. Вычислите молярную массу эквивалента свинца.

142. Найдите молярную массу эквивалента воды при реакции ее: а) с металлическим натрием; б) с оксидом натрия.

143. При пропускании сероводорода через раствор, содержащий $2,98 \cdot 10^{-3}$ кг хлорида некоторого одновалентного металла, образуется $2,2 \cdot 10^{-3}$ кг его сульфида. Вычислите молярную массу эквивалента металла.

144. Рассчитайте молярную массу эквивалента кислоты, если на нейтрализацию $0,009$ кг ее израсходовано $0,008$ кг гидроксида натрия.

145. Определите молярную массу эквивалента двухвалентного металла, если из $48,15 \cdot 10^{-3}$ кг его оксида можно получить $88,65 \cdot 10^{-3}$ кг его нитрата.

§ 12. ВЫВОД ХИМИЧЕСКИХ ФОРМУЛ ВЕЩЕСТВ ПО ИХ КОЛИЧЕСТВЕННОМУ СОСТАВУ

Пример 1. Нахождение простейшей формулы вещества по массовым долям элементов.

Найдите простейшую формулу углеводорода, если массовые доли углерода и водорода соответственно равны 92,31 и 7,69 %.

Решение. Простейшая формула показывает только соотношение между числом атомов различных элементов в молекуле вещества. Различные по своим свойствам вещества могут иметь одинаковые простейшие формулы. Например, у ацетилена и бензола одинаковая простейшая формула CH , т. е. соотношение между числом атомов углерода и водорода равно 1 : 1.

Для вывода простейшей формулы сложного вещества достаточно знать его количественный состав и атомные массы элементов, его образующих. Формулу искомого углеводорода можно представить как C_xH_y . Находим соотношение между числом атомов углерода и водорода в молекуле углеводорода делением содержания (%) каждого элемента в молекуле на его атомную массу:

$$x:y = \frac{92,31}{12} : \frac{7,69}{1} = 7,69 : 7,69 = 1:1.$$

Соотношение между числом атомов углерода и водорода в молекуле 1 : 1, т. е. простейшая формула CH .

Пример 2. Нахождение истинной формулы вещества по массовым долям элементов и молекулярной массе.

В состав химического соединения входят азот и кислород. Массовые доли (%): азота — 30,43 и кислорода — 69,57. Относительная плотность этого вещества по водороду равна 46. Определите молекулярную формулу соединения.

Решение. Истинные (молекулярные) формулы показывают действительное число атомов каждого элемента в молекуле. Для вывода истинной формулы вещества кроме его количественного состава надо знать и его молекулярную массу. Формулу вещества, данного в задаче, представим так: N_xO_y .

Определяем соотношение между числом атомов азота и кислорода:

$$x:y = \frac{30,43}{14} : \frac{69,57}{16} = 2,17 : 4,34 = 1:2.$$

Соотношение между числом атомов азота и кислорода в молекуле 1 : 2, т. е. простейшая формула этого вещества NO_2 с молекулярной массой, равной 46. Молекулярная масса вещества равна: $M_n = 2D_{\text{H}_2} = 2 \cdot 46 = 92$. Следовательно, в молекуле вещества должно содержаться $92/46 = 2$ группы NO_2 .

Истинная формула вещества: N_2O_4 .

146. Химическое соединение состоит из меди, серы, кислорода и воды. Массовые доли составляющих это соединение соответственно равны (%): 25,48; 12,82; 25,64; 36,06. Найдите простейшую формулу соединения.

147. При нагревании $1,225 \cdot 10^{-3}$ кг некоторого вещества выделилось $0,336 \cdot 10^{-3}$ кг хлорида калия. Определите формулу этого вещества.

148. В состав органического соединения входят углерод, водород и хлор. Массовые доли элементов составляют (%): углерода — 37,2, водорода — 7,8, хлора — 54,9. Относительная плотность паров этого вещества по воздуху равна 2,22. Выведите простейшую и молекулярную формулы этого соединения.

149. Определите молекулярную формулу оксида хлора, если при разложении $0,1 \cdot 10^{-3}$ м³ этого оксида получилось $0,1 \cdot 10^{-3}$ м³ кислорода и $0,05 \cdot 10^{-3}$ м³ хлора (н. у.). Относительная плотность этого оксида хлора по воздуху равна 2,34.

150. Вещество содержит углерод, водород и бром. При полном сгорании $0,752 \cdot 10^{-3}$ кг этого вещества было получено $0,352 \cdot 10^{-3}$ кг CO_2 и $0,144 \cdot 10^{-3}$ кг H_2O . После превращения всего брома в бромид серебра было получено $1,504 \times 10^{-3}$ кг AgBr . Молекулярная масса вещества равна 188. Найдите формулу этого вещества.

151. Какова простейшая и молекулярная формулы газообразного углеводорода, если массовая доля углерода равна 81,82 % и водорода — 18,18 %, а 10^{-3} м³ этого углеводорода (н. у.) имеют массу $2,6 \cdot 10^{-3}$ кг.

152. Определите формулу вещества, состоящего из углерода, водорода и кислорода, зная, что при сжигании $0,145 \times 10^{-3}$ кг его получено $0,33 \cdot 10^{-3}$ кг CO_2 и $0,135 \cdot 10^{-3}$ кг H_2O . Относительная плотность пара этого вещества по водороду равна 29.

153. Массовые доли натрия, кремния и кислорода в соединении соответственно равны (%): 37,71; 22,95; 39,34. Определите простейшую формулу этого соединения.

154. Найдите молекулярную формулу вещества, если относительная плотность паров этого вещества по водороду равна 67,5, а массовые доли элементов (%) в веществе следующие: серы — 23,7, кислорода — 23,7, хлора — 52.

155. При соединении 10^{-3} кг фосфора с кислородом было получено $2,29 \cdot 10^{-3}$ оксида фосфора. Выведите формулу оксида фосфора.

РАЗДЕЛ 3

СТРОЕНИЕ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА. ЯВЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНОСТИ. ЯДЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

§ 13. СТРОЕНИЕ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ

Пример 1. Вычисление энергии электрона на определенном энергетическом уровне.

Определите энергию (эВ), которой обладает электрон, находясь на втором энергетическом уровне в атоме водорода.

Решение. Для уровней энергии электрона атома водорода квантовая теория дает следующее соотношение:

$$E = -13,60 \frac{Z^2}{n^2},$$

где Z — заряд ядра атома; n — номер энергетического уровня.

Знак минус показывает, что отрыв электрона требует затраты энергии. Энергия электрона на втором энергетическом уровне равна

$$E = 13,60 \cdot 0,5^2 \text{ эВ} = 3,40 \text{ эВ}.$$

Пример 2. Определение длины волны электронов.

Скорость движения электрона равна $2 \cdot 10^8$ м/с. Рассчитайте длину волны электрона.

Решение. Взаимосвязь между скоростью движения электрона и его длиной волны λ выражается уравнением де Бройля:

$$\lambda = h/(mv),$$

где h — постоянная Планка, равная $6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; m — масса электрона, равная $9,108 \cdot 10^{-31}$ кг.

$$\text{Тогда } \lambda = \frac{6,6262 \cdot 10^{-34}}{9,108 \cdot 10^{-31} \cdot 2 \cdot 10^8} = 0,36 \cdot 10^{-11} \text{ м}.$$

Пример 3. Вычисление массы фотона.

Определите массу фотона, отвечающего линии H_{α} серии Бальмера в спектре водорода ($\lambda = 6563 \cdot 10^{-10}$ м).

Решение. Масса движущегося фотона (масса покоя фотона равна нулю) с его длиной волны связана соотношением

$$\lambda = h/(mc),$$

где c — скорость света $3 \cdot 10^8$ м/с; m — масса фотона.

$$\text{Тогда } m = \frac{h}{\lambda c} = \frac{6,6262 \cdot 10^{-34}}{6563 \cdot 10^{-10} \cdot 3 \cdot 10^8} \text{ кг} = 3,3 \cdot 10^{-36} \text{ кг}.$$

156. Какое количество энергии несет один квант света с длиной волны $7,5 \cdot 10^{-7}$ м?

157. Чему равна энергия кванта света с длиной волны $5,7 \cdot 10^{-7}$ м?

158. Вычислите энергию (эВ), которой обладает электрон, находясь на третьем энергетическом уровне в атоме водорода?

159. Если в модели атома водорода по Бору принять, что радиус орбиты, по которой вращается электрон, равен $2,116 \cdot 10^{-10}$ м. Определите скорость вращения электрона по этой орбите.

160. Длина волны электрона $0,242 \cdot 10^{-7}$ м. Вычислите скорость движения электрона.

161. Рассчитайте длину волны электрона, имеющего скорость $2,2 \cdot 10^8$ м/с.

162. Масса фотона равна массе электрона ($9,108 \times 10^{-31}$ кг). Какая длина волны соответствует этому фотону?

163. Масса нейтрона $1,675 \cdot 10^{-27}$ кг, а скорость движения его $4 \cdot 10^8$ м/с. Определите длину волны де Бройля.

164. Масса α -частицы $6,644 \cdot 10^{-27}$ кг. С какой скоростью движется эта α -частица, если длина волны де Бройля для нее равна $2 \cdot 10^{-12}$ м?

165. Рассчитайте длину волны де Бройля для молекул гелия и фтора, движущихся со скоростью 500 м/с.

166. Вычислите энергию (эВ) возбуждения электрона в атоме Na, если пары его поглощают фотон с длиной волны $4340 \cdot 10^{-10}$ м.

167. Какую энергию (эВ) надо сообщить невозбужденному атому водорода, чтобы он мог испускать излучение с длиной волны $\lambda = 1500 \cdot 10^{-10}$ м?

168. Для атома с электронной структурой $1s^2 2s^2 2p^3$ впишите в таблицу значения четырех квантовых чисел: n , l , m_l , m_s , определяющие каждый из электронов в нормальном состоянии.

Номер электрона . . .	1	2	3	4	5	6	7
n . . .							
l . . .							
m_l . . .							
m_s . . .							

169. Сколько свободных d -орбиталей содержится в атомах Sc, Ti, V? Напишите электронные формулы атомов этих элементов.

170. Сколько свободных f -орбиталей содержится в атомах элементов с порядковыми номерами 59, 60, 90, 93? Пользуясь правилом Гунда, распределите электроны по орбиталям для атомов этих элементов.

171. Энергетическое состояние внешнего электрона атома описывается следующими значениями квантовых чисел:

$n=3$, $l=0$, $m_l=0$. Атомы каких элементов имеют такой электрон? Составьте электронные формулы атомов этих элементов.

172. Напишите электронные формулы для атомов натрия, хрома, европия, железа, аргона.

173. Пользуясь правилом Гунда, распределите электроны по орбиталям, отвечающим низшему энергетическому состоянию атомов: марганца, азота, кислорода, кремния, кобальта.

174. Для атома углерода возможны два различных электронных состояния: $1s^2 2s^2 2p^2$ и $1s^2 2s^1 2p^3$. Как называют эти состояния атома?

Как перейти от первого состояния ко второму?

175. Атому какого из элементов отвечает каждая из приведенных электронных формул: а) $1s^2 2s^2 2p^3$; б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$; д) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$?

176. Атомам каких элементов и каким состояниям этих элементов отвечают следующие электронные формулы: $1s^2 2s^2$ и $1s^2 2s^1 2p^1$; $1s^2 2s^2 2p^1$ и $1s^2 2s^1 2p^2$?

177. Пользуясь правилом Гунда, распределите электроны по орбиталям, отвечающим высшему энергетическому состоянию атомов: фосфора, алюминия, кремния, серы, никеля.

178. Атомы каких элементов имеют следующее строение наружного и предпоследнего электронных слоев: а) $2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$; б) $3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$; в) $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$; г) $4s^2 4p^6 4d^7 5s^1$; д) $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^0$?

179. Выразите электронную конфигурацию атомов, пользуясь электронными формулами, для элементов с порядковыми номерами 12, 20, 38, 48, 23.

180. Пользуясь правилом Гунда, распределите электроны по орбиталям, соответствующим низшему энергетическому состоянию, для атомов элементов с порядковыми номерами 21, 35, 37, 73, 58.

181. Напишите все квантовые числа для электронов атомов: а) лития, бериллия, бора, углерода; б) азота, кислорода, фтора, неона.

182. Напишите электронные формулы еще не открытых элементов № 108 и № 113 и укажите, какое место они займут в периодической системе.

183. Напишите значения квантовых чисел m_l и m_s для тех 14 электронов, у которых главное и орбитальное квантовые числа соответственно равны 4 и 3.

184. Представьте электронную конфигурацию атома хлора и укажите, сколько электронных пар в атоме хлора и какие орбитали они занимают? Сколько неспаренных электронов в атоме хлора?

§ 14. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Пример 1. Вычисление порядкового номера элемента.

Зная, что длина волны колебания λ рентгеновского излучения хрома (K_{α}) равна $2,33 \cdot 10^{-10}$ м, вычислите порядковый номер и укажите элемент, для которого длина волны рентгеновского излучения (K_{α}) равна $2,80 \cdot 10^{-10}$ м.

Решение. Английский ученый Мозли (1913) установил закон: *корень квадратный из частоты линии рентгеновского спектра элемента является линейной функцией порядкового номера элемента в периодической системе:*

$$\nu = K(Z - a)^2,$$

где ν — частота рентгеновского излучения; Z — порядковый номер элемента; K и a — константы.

Серии линий спектра обозначаются буквами K , L , M и т. д. Константа постоянна для каждой серии линий спектра и не изменяется от элемента к элементу. Для серии K константа $a = 1$, линии этой серии имеют наименьшую длину волны. Линии, составляющие серию, обозначаются буквами α , β , γ и т. д. в порядке уменьшения длины волны. Для того чтобы определить порядковый номер искомого элемента, нужно знать константу K . Она определяется по частоте рентгеновского излучения хрома.

Длина волны и частота колебания связаны соотношением:

$$\lambda = c/\nu; \quad \nu = c/\lambda; \quad c/\lambda = K(Z - a)^2; \quad Z_{Cr} = 24;$$

$$\frac{3,00 \cdot 10^9}{2,33 \cdot 10^{-10}} = K(24 - 1)^2; \quad K = \frac{3,00 \cdot 10^9}{2,33 \cdot 10^{-10} \cdot 23^2} = \frac{3,00 \cdot 10^9}{1,23 \cdot 10^{-7}} \approx 2,44 \cdot 10^{15}.$$

С помощью найденной константы K определяем порядковый номер элемента:

$$\frac{3,00 \cdot 10^9}{2,80 \cdot 10^{-10}} = 2,44 \cdot 10^{15} (Z - 1)^2;$$

$$(Z - 1)^2 = 440; \quad (Z - 1) \approx 21; \quad Z = 22.$$

Порядковый номер 22 имеет элемент титан.

Пример 2. Определение энергии ионизации элемента.

Ионизационный потенциал натрия $I = 5,14$ эВ. Вычислите энергию ионизации натрия (кДж/моль).

Решение. Энергия ионизации атома натрия (эВ/атом) численно равна его ионизационному потенциалу, выраженному в электрон-вольтах. Так как $1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж, то энергия ионизации натрия равна:

$$I = 5,14 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 495 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 3. Расчет относительной электроотрицательности элемента.

Энергия ионизации брома равна $I = 1140,8$ кДж/моль. Средство брома к электрону равно $E = 3,54$ эВ/атом. Вычислите относительную электроотрицательность брома (см, табл. 3 приложения).

Р е ш е н и е. Электроотрицательность (ΣO) элемента характеризует способность атома элемента присоединять электроны при образовании химической связи. Электроотрицательность определяют как арифметическую сумму энергии ионизации и сродства к электрону, т. е.

$$\Sigma O = (I + E).$$

Сродство брома к электрону равно

$$E = 3,54 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 341,4 \text{ кДж/моль.}$$

Электроотрицательность брома равна: $\Sigma O = 1140,8 + 341,4 = 1482,2$ кДж/моль.

За единицу электроотрицательности принята электроотрицательность лития ($\Sigma O = 536,0$ кДж/моль). Относительная электроотрицательность брома равна $1482,2/536,0 = 2,8$.

Пример 4. Вычисление степени окисления элемента.

Определите степень окисления кислорода в соединениях H_2O , H_2O_2 , KO_2 , KO_3 .

Р е ш е н и е. Состояние элемента в соединении принято характеризовать степенью окисления — условным зарядом атома элемента в молекуле. Его рассчитывают исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов. При расчете степеней окисления атомов элементов в соединениях надо помнить, что алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле всегда равна нулю. Во всех соединениях щелочные металлы имеют степень окисления $+1$. Водород во всех соединениях (кроме гидридов) имеет степень окисления $+1$. Степень окисления атома элемента может выражаться не только целым, но и дробным числом. Степень окисления x кислорода в указанных соединениях:

$$\begin{array}{ll} H_2O(+1) 2+x=0 & x=-2, \\ H_2O_2(+1) 2+2x=0 & x=-1, \\ KO_2(+1)+2x=0 & x=-1/2, \\ KO_3(+1)+3x=0 & x=-1/3. \end{array}$$

185. Зная, что длина λ волны рентгеновского излучения K_α меди равна $1,541 \cdot 10^{-10}$ м, вычислите порядковый номер и укажите элемент, для которого длина волны λ рентгеновского излучения K_α равна $1,931 \cdot 10^{-10}$ м.

186. Определите частоту колебаний рентгеновского излучения никелевого анода, если длина волны λ рентгеновского излучения K_α цинка равна $1,430 \cdot 10^{-10}$ м.

187. Зная, что длина волны колебания рентгеновского излучения K_α марганца равна $2,13 \cdot 10^{-10}$ м, вычислите порядковый номер и укажите элемент, для которого длина волны рентгеновского излучения K_α равна $3,35 \cdot 10^{-10}$ м.

188. Определите длину волны колебаний рентгеновского излучения кобальтового анода, если частота колебаний рентгеновского излучения, испускаемого ванадиевым анодом, равна $1,21 \cdot 10^{18}$ Гц.

189. Рассчитайте энергию ионизации алюминия (кДж/моль), соответствующую отрыву третьего электрона, если третий потенциал ионизации алюминия равен 28,44 В.

190. Энергия ионизации кислорода равна 1313,0 кДж/моль. Вычислите ионизационный потенциал кислорода.

191. Относительная электроотрицательность иода равна 2,5, а его ионизационный потенциал 10,45 В. Определите сродство иода к электрону (кДж/моль).

192. Вычислите относительную электроотрицательность углерода, если первый ионизационный потенциал углерода равен 11,26 В, а его сродство к электрону 1,12 эВ.

193. Исходя из величин потенциалов ионизации, укажите, какой из приведенных элементов Li, Na, K, Rb, Cs является более сильным восстановителем?

194. Определите, атомы какого из приведенных элементов проявляют в большей степени склонность к отрицательной поляризации: В, N, O, F, Si, Cl, Br, если известны величины относительной электроотрицательности этих элементов.

195. Исходя из величин электроотрицательности, укажите, как в приведенном ряду F, Cl, Br, I изменяется способность атомов принимать электроны.

196. Учитывая, что элементы Be и Al образуют амфотерные гидроксиды, напишите химические формулы следующих соединений: а) нитрата бериллия, бериллиевой кислоты, бериллата калия; б) гидроксида алюминия, нитрата алюминия, мета- и орто-алюминиевых кислот, метаалюмината натрия, ортоалюмината калия.

197. Укажите, какое из сравниваемых двух соединений является более сильным основанием: а) NaOH или CsOH; б) Ca(OH)₂ или Ba(OH)₂; в) Zn(OH)₂ или Cd(OH)₂.

198. Какое из перечисленных газообразных водородных соединений наиболее прочно и какое наименее прочно: NH₃, PH₃, AsH₃, SbH₃, BiH₃?

199. Как меняются восстановительная способность и сила кислот в ряду HF, HCl, HBr, HI?

200. Напишите формулы оксидов железа (II, III, VI); химические формулы железной кислоты и ее солей: феррата калия и феррата бария.

201. Как меняются термическая устойчивость, восстановительная способность и сила кислот в ряду H₂S, H₂Se, H₂Te?

202. На примере кислородных соединений марганца покажите, как с увеличением степени окисления элементов

меняется характер оксидов и соответствующих им гидроксидов.

203. Как меняются окислительные свойства и сила кислот в ряду HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 ?

204. Укажите, какая из сравниваемых двух кислот является более сильной: а) H_2SO_3 или H_2SO_4 ; б) H_3PO_4 или H_3VO_4 ; в) H_2SO_3 или H_2SeO_3 .

205. У какого из элементов пятого периода — молибдена или теллура — сильнее выражены металлические свойства и почему?

206. Какой из *s*-элементов подгруппы II-A является более сильным восстановителем по отношению к хлору?

207. Какие водородные соединения образуют *p*-элементы третьего периода? Как изменяются прочность и кислотные свойства этих соединений в периоде слева направо?

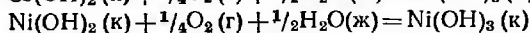
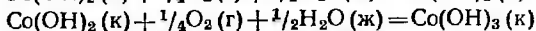
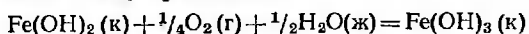
208. Как изменяется сила кислот в ряду $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{TeO}_4$?

209. Какова степень окисления азота в соединениях N_2 , N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 , $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

210. Определите степень окисления углерода в соединениях CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_2O , HCOOH , CO_2 .

211. Элемент в периодической системе имеет порядковый номер 24. Какие свойства проявляют его оксиды, отвечающие низшей и высшей степеням его окисления? Образует ли этот элемент газообразные соединения с водородом?

212. Укажите степени окисления, характерные для Fe, Co, Ni, если ΔG_{298}° процессов:



соответственно равны — 92,34; —23,60; +22,84 кДж/моль.

213. Структуры внешнего и предвнешнего электронных слоев атомов элементов следующие: $3s^23p^63d^54s^1$; $4s^24p^64d^55s^1$; $5s^25p^65d^46s^2$. Назовите эти элементы. Как меняются окислительные свойства оксидов этих элементов, отвечающих высшим степеням их окисления?

214. Какое строение электронных слоев у элементов подгруппы скандия при степени их окисления +3? Как изменяются основные свойства гидроксидов этих металлов по подгруппе сверху вниз?

215. Какой из галогенов имеет наибольшее сродство к натрию, если энергия Гиббса для галогенидов натрия имеет следующую величину (кДж/моль): $\Delta G_{298}^\circ \text{NaI} = -237,2$; $\Delta G_{298}^\circ \text{NaBr} = -347,7$; $\Delta G_{298}^\circ \text{NaCl} = -384,0$; $\Delta G_{298}^\circ \text{NaF} = -541,0$?

§ 15. РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ РАСПАД

Пример 1. Определение заряда и массового числа ядра элемента, образующегося в результате радиоактивного распада.

Ядро какого элемента получится, если ядро ${}_{92}^{238}\text{U}$ потеряет 8α - и 6β -частиц?

Решение. Излучение ядром атома элемента одной α -частицы приводит к уменьшению заряда его ядра на две единицы, а массового числа на четыре единицы. В результате излучения ядром атома урана 8α -частиц заряд ядра уменьшается на 16, а массовое число на 32 единицы, т. е. образуется элемент, заряд которого равен $92 - 16 = 76$, а массовое число $238 - 32 = 206$.

При излучении ядром урана 6β -частиц массовое число ядра практически не изменится, а положительный заряд ядра возрастет на шесть единиц. Следовательно, образовавшийся при радиоактивном распаде элемент имеет заряд ядра 82, а массовое число этого ядра равно 206. Это один из изотопов свинца ${}_{82}^{206}\text{Pb}$.

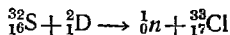
Пример 2. Составление уравнения ядерной реакции.

Составьте уравнение ядерной реакции: ${}_{16}^{32}\text{S} + {}_1^2\text{D} \rightarrow {}_0^1n + \dots$

Решение. Ядерные реакции записывают с помощью уравнений, подобных обычным химическим уравнениям, однако приводимые в этих уравнениях химические символы обозначают не атомы элементов, а лишь их ядра. При составлении ядерных реакций соблюдается равенство суммы зарядов и массовых чисел в левой и правой частях уравнения. При этом заряд электрона учитывается со знаком минус, протона и позитрона — со знаком плюс. Нейтрон и γ -квант заряда не имеют. Кроме того, массы электронов, позитронов и γ -квантов не учитываются. В данном примере нужно определить, ядро какого элемента получится в результате ядерной реакции.

Сумма массовых чисел частиц в левой части уравнения $32 + 2 = 34$. В силу правила равенства сумм массовых чисел в правой части уравнения сумма массовых чисел частиц должна быть 34, значит, массовое число нового элемента 33.

Сумма зарядов частиц в левой части уравнения $16 + 1 = 17$. Частицы правой части уравнения должны иметь суммарный заряд 17. Нейтрон заряда не имеет, значит, новый элемент имеет заряд 17; этим элементом будет изотоп хлора ${}_{17}^{33}\text{Cl}$. Ядерная реакция в полном виде:



Пример 3. Определение точного массового числа ядра элемента, образующегося в результате ядерной реакции.

Энергетический эффект термоядерной реакции ${}_3^6\text{Li} + {}_1^2\text{D} = 2{}_2^4\text{He}$ равен 22,7 МэВ*. Вычислите точное массовое число ${}_3^6\text{Li}$, если известны точные массовые числа изотопов, участвующих в ядерной реакции:

$$A_{r^2}\text{D} = 2,014102, \quad A_{r^4}\text{He} = 4,002603.$$

Решение. Энергетический эффект ядерной реакции — количество выделившейся или поглощенной при ядерной реакции энер-

* 1 МэВ (мегаэлектронвольт) = 10^6 эВ. Электронвольт (эВ) равен энергии, приобретаемой или теряемой частицей с единичным электрическим зарядом при прохождении ею разности потенциалов в 1 В.

гии, отнесенной к одному ядру. Энергетический эффект реакции определяют из соотношения

$$E = B \cdot 931 \text{ МэВ},$$

где B — разность сумм массовых чисел до и после реакции (дефект массы).

Следовательно,

$$B = A_{6\text{Li}} + A_{2\text{D}} - 2A_{4\text{He}}$$

$$A_{6\text{Li}} = 2A_{4\text{He}} - A_{2\text{D}} + B$$

Так как известен энергетический эффект реакции, то можно узнать чему равен дефект массы в результате этой термоядерной реакции:

$$B = E/931 = 22,7/931 = 0,024382.$$

Точное массовое число ${}^6\text{Li}$ равно

$$A_{6\text{Li}} = 2 \cdot 4,002603 - 2,014102 + 0,024382 = 6,015486 \text{ а. е. м.}$$

Пример 4. Вычисление периода полураспада и средней продолжительности жизни радиоизотопов.

Константа радиоактивного распада λ радиоизотопа ${}^{35}\text{S}$ равна $9,21 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$. Определите период полураспада и среднюю продолжительность жизни.

Решение. Согласно закону радиоактивного распада скорость радиоактивного распада изотопа пропорциональна общему числу атомов этого изотопа. Математически этот закон выражается соотношением

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t},$$

где N_0 — исходное число радиоактивных атомов в начальный момент распада; N_t — число радиоактивных атомов по истечении времени распада t ; e — основание натурального логарифма, равное 2,718; λ — константа радиоактивного распада, характеризующая относительную долю атомов радиоизотопа, распадающихся в единицу времени.

На основе закона радиоактивного распада устанавливается взаимосвязь между основными константами радиоизотопа $T_{1/2}$, λ и τ . Константа радиоактивного распада λ радиоизотопа с периодом полураспада связана соотношением

$$T_{1/2} = \frac{0,693}{\lambda}.$$

Период полураспада $T_{1/2}$ — время, в течение которого распадается половина первоначального количества радиоизотопа:

$$T_{1/2} = \frac{0,693}{9,21 \cdot 10^{-8}} = 0,075 \cdot 10^8 \text{ с} = 2,08 \cdot 10^3 \text{ ч.}$$

Средняя продолжительность жизни радиоизотопа $\tau = 1/\lambda$, τ — время, необходимое для полного разложения любого количества радиоизотопа при постоянной скорости распада:

$$\tau = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{9,21 \cdot 10^{-8}} = 0,108 \cdot 10^8 \text{ с} = 3 \cdot 10^3 \text{ ч.}$$

Пример 5. Определение степени распада радиоизотопа,

Период полураспада радиоизотопа равен 14 сут. Сколько атомов этого радиоизотопа распадается за сутки, если начальное число атомов равно 10^{20} ? Сколько процентов атомов радиоизотопа останется неразложившимся?

Решение. Из понятия периода полураспада вытекает, что с каждым периодом распада количество изотопа уменьшается в 2 раза. Следовательно, если пройдет n периодов полураспада, то количество радиоизотопа уменьшится в 2^n раз. После n периодов полураспада неразложившимся останется следующее число атомов радиоизотопа $N_t = N_0 \cdot 2^{-n}$, где N_t — число атомов радиоизотопа после хранения в течение времени t ; N_0 — первоначальное число атомов радиоизотопа; n — число периодов полураспада, $n = t/T_{1/2}$.

Аналогичное соотношение имеет место и в случае выражения количества радиоизотопа не числом атомов, а в массовых единицах:

$$m_t = m_0 \cdot 2^{-n}.$$

Для данного конкретного примера:

$$n = \frac{t}{T_{1/2}} = \frac{1}{14}; N_0 = 10^{20} \text{ атомов}; N_t = 10^{20} \cdot 2^{-1/14};$$

$$\lg N_t = 20 \lg 10 - \frac{1}{14} \lg 2 = 20 \cdot 1 - 1/14 \cdot 0,3010 = 20 - 0,0215 = 19,9785;$$

$$N_t = 9,516 \cdot 10^{19} \text{ атомов.}$$

Через сутки останется $9,516 \cdot 10^{19}$ неразложившихся атомов. За сутки разложилось $10 \cdot 10^{19} - 9,516 \cdot 10^{19} = 0,484 \cdot 10^{19}$ атомов. Неразложившиеся атомы радиоизотопа составляют:

$$\frac{9,516 \cdot 10^{19}}{10 \cdot 10^{19}} 100 \% = 95,16 \%$$

216. В природной смеси хлора на 1 атом нестабильного изотопа ^{37}Cl приходится приблизительно 3 атома стабильного изотопа ^{35}Cl . Какова относительная атомная масса хлора, если точные массовые числа изотопов: $^{37}\text{Cl} = 36,965895$, $^{35}\text{Cl} = 34,968854$?

217. Относительная атомная масса рублидия равна 85,47. Природная смесь рублидия состоит из стабильного изотопа ^{85}Rb и радиоактивного изотопа ^{87}Rb . Сколько процентов каждого изотопа находится в природной смеси рублидия, если точные массовые числа изотопов: $^{85}\text{Rb} = 84,911710$, $^{87}\text{Rb} = 86,909180$?

218. В природной смеси кислорода атомы стабильных изотопов кислорода находятся в следующем соотношении: $^{16}\text{O} : ^{17}\text{O} : ^{18}\text{O} = 2545 : 1 : 5$. Чему равна атомная масса кислорода, если точные массовые числа изотопов: $^{16}\text{O} = 15,994914$, $^{17}\text{O} = 16,999133$, $^{18}\text{O} = 17,999159$?

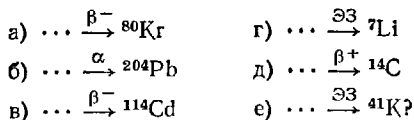
219. Какой тип радиоактивного распада имел место в следующих переходах ядер:

- | | |
|--|--|
| а) $^{111}\text{Pd} \rightarrow ^{111}\text{Ag}$ | г) $^{222}\text{Rn} \rightarrow ^{218}\text{Po}$ |
| б) $^{185}\text{Os} \rightarrow ^{185}\text{Ir}$ | д) $^{82}\text{Cu} \rightarrow ^{82}\text{Ni}$ |
| в) $^{216}\text{At} \rightarrow ^{212}\text{Bi}$ | е) $^{86}\text{Br} \rightarrow ^{86}\text{Se}$ |

Напишите полные уравнения происходящих при этом превращений.

220. Какие типы превращений претерпевает ядро $^{218}_{84}\text{Po}$ при переходе его в ядро $^{210}_{82}\text{Pb}$?

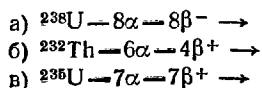
221. Какие элементы подвергались естественному радиоактивному распаду:



Напишите полные уравнения происходящих при этом превращений.

222. При делении ядра урана-238 образуются два осколка (один из них изотоп рубидия $^{87}_{37}\text{Rb}$) и испускаются два нейтрона. Определите заряд и массовое число второго осколка. Для полученных изотопов характерен электронный β^- -распад. Напишите уравнения происходящих при этом превращений.

223. Ядра каких элементов получаются, если ядра следующих элементов потеряют:

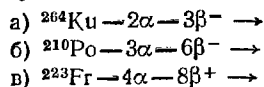


Напишите уравнения соответствующих реакций.

224. При делении ядра ^{234}U образуются 4 нейтрона, 2 электрона и 2 равных (по заряду и массе) осколка. Для полученных изотопов характерен позитронный β^+ -распад. Напишите уравнения соответствующих превращений.

225. Используя радиоактивное свойство тория, укажите, изотопами каких элементов являются все промежуточные члены этого семейства.

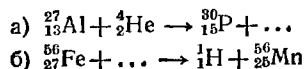
226. Ядра каких элементов получаются, если ядра следующих элементов потеряют:



Составьте уравнения соответствующих реакций.

227. Составьте уравнение радиоактивного превращения $^{237}_{93}\text{Np}$ в $^{209}_{83}\text{Bi}$.

228. Закончите уравнения следующих ядерных реакций:



- в) $\dots + {}^2_1\text{H} \rightarrow {}^8_7\text{N} + {}^1_0n$
 г) ${}^{230}_{84}\text{Pu} + \dots \rightarrow {}^{240}_{86}\text{Cm} + 3{}^1_0n$
 д) $\dots + {}^1_0n \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^{52}_{23}\text{V}$

229. Допишите следующие ядерные реакции:

- а) ${}^{10}_5\text{B} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^1_0n + \dots$
 б) ${}^{238}_{92}\text{U} + \dots \rightarrow {}^{241}_{94}\text{Pu} + {}^1_0n$
 в) $\dots + {}^1_1p \rightarrow 2{}^4_2\text{He}$
 г) ${}^{14}_7\text{N} + {}^4_2\alpha \rightarrow {}^1_1\text{H} + \dots$
 д) ${}^{32}_{16}\text{S}(\alpha, \dots) {}^{34}_{16}\text{Cl}$

230. При бомбардировке ядер ${}^{238}_{92}\text{U}$ ядрами неона ${}^{22}_{10}\text{Ne}$ были получены ядра изотопа 102 элемента с массовым числом 256, для которого характерен α -распад. Составьте уравнения протекающих реакций.

231. При облучении ядер ${}^{27}_{13}\text{Al}$ нейтронами протекает несколько реакций: возможно образование ядер ${}^{26}_{13}\text{Al}$, ${}^{27}_{13}\text{Al}$, ${}^{27}_{12}\text{Mg}$, ${}^{24}_{11}\text{Na}$ с выделением соответствующих вторичных частиц. Напишите полные и сокращенные уравнения возможных ядерных реакций.

232. В результате бомбардировки ядер ${}^{10}_5\text{Be}$ α -частицами оно превращается в ядро ${}^{13}_7\text{N}$. Напишите полное и сокращенное уравнения ядерной реакции. Какая вторичная частица выделяется в результате этой реакции?

233. При облучении ядра изотопа ${}^{14}_7\text{N}$ нейтронами образуется промежуточное ядро, которое испускает дейтрон. В какой элемент при этом превращается промежуточное ядро? Напишите полное уравнение реакции с указанием промежуточного ядра.

234. При бомбардировке ядра ${}^{65}_{28}\text{Si}$ протонами образуется неустойчивое промежуточное ядро, для которого характерен электронный β -распад. Составьте полное уравнение ядерной реакции с указанием промежуточного ядра.

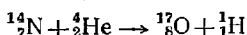
235. Закончите уравнения следующих ядерных реакций:

- а) ${}^{54}_{26}\text{Fe} + {}^4_2\text{He} \rightarrow \dots + {}^1_0n$
 б) ${}^{55}_{25}\text{Mn}(\dots, \alpha) {}^{52}_{23}\text{V}$
 в) ${}^{19}_9\text{F} + {}^1_1\text{H} \rightarrow \gamma + \dots$
 г) ${}^{70}_{30}\text{Zn}(p, \dots) {}^{70}_{31}\text{Ga}$
 д) ${}^{37}_{17}\text{Cl} + \dots \rightarrow {}^{36}_{16}\text{S} + {}^4_2\text{He}$

236. При бомбардировке ${}^{238}_{92}\text{U}$ ядрами гелия выделяется нейтрон и образуется ядро элемента, для которого характерен электронный β^- -распад. Напишите уравнения протекающих реакций.

237. При облучении ядер ^{16}O или ^{18}F нейтронами образуются ядра радиоактивного изотопа азота с массовым числом 16. Составьте уравнения ядерных реакций.

238. Энергетический эффект ядерной реакции



равен $-1,26$ МэВ.

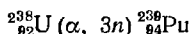
Вычислите точное массовое число ^{14}N , если известны точные массовые числа остальных изотопов, участвующих в ядерной реакции: $A_{\text{He}}=4,002603$; $A_{\text{H}}=1,007825$; $A_{\text{O}}=16,999133$.

239. Рассчитайте энергетический эффект ядерной реакции



если известны точные массовые числа изотопов, участвующих в ядерной реакции: $A_{\text{T}}=3,01604$, $A_{\text{He}}=4,002603$, $A_{\text{D}}=2,014102$, $A_{\text{n}}=1,008665$.

240. Вычислите энергетический эффект ядерной реакции



в пересчете на 1 моль ^{238}U , если известны точные массовые числа изотопов, участвующих в ядерной реакции: $A_{^{238}\text{U}}=238,060760$, $A_{\text{n}}=1,008665$, $A_{\alpha}=4,002603$, $A_{^{238}\text{Pu}}=239,052161$.

241. Константа распада $^{238}_{92}\text{U}$ равна $4,88 \cdot 10^{-18}\text{c}^{-1}$. Чему равны период полураспада и средняя продолжительность жизни радиоизотопа?

242. Определите период полураспада изотопа, если в течение 1 ч распадается 52 % начального количества атомов.

243. Средняя продолжительность жизни радиоизотопа свинца ^{210}Pb равна 10^9 с. Вычислите константу радиоактивного распада (c^{-1}) и период полураспада (в годах).

244. Какова масса разложившегося радия-226, если первоначальная масса его равна 1 г, а период полураспада ^{226}Ra равен 1617 лет; время распада 10000 лет?

245. Период полураспада изотопа ^{59}Fe равен 47,1 сут. Через сколько суток 1 г железа, взятого в виде указанного изотопа, уменьшится до 0,05 г. вследствие β^- -распада?

246. Образец чистого углерода 0,250 г содержит 15 % радиоактивного изотопа ^{14}C , период полураспада которого равен 5470 лет. Какова масса образца через 100 лет? Каково будет процентное содержание в нем изотопа ^{14}C ?

247. Какова была первоначальная масса образца ^{60}Co , если после 25 лет его хранения разложилось 1,25 кг? Период полураспада ^{60}Co равен 5,27 лет.

248. Первый международный эталон радия был изготовлен Марией Кюри (1911), он содержал $16,74 \cdot 10^{-9}$ г чистого радия-226. Какая масса радия содержалась в этом эталоне в 1980 г.? Период полураспада радия-226 равен 1617 лет.

РАЗДЕЛ 4

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

§ 16. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Пример 1. Вычисление длины связи (см. табл. 4 приложения).

Рассчитайте длину связи в молекуле ICl , если межъядерные расстояния в молекулах I_2 и Cl_2 соответственно равны $2,67 \cdot 10^{-10}$ и $1,99 \cdot 10^{-10}$ м.

Решение. Для приближенной оценки длины ковалентной связи в молекуле можно применить формулу

$$d_{\text{A-B}} = \frac{d_{\text{A-A}} + d_{\text{B-B}}}{2},$$

где $d_{\text{A-B}}$ — длина связи в молекуле AB ; $d_{\text{A-A}}$ и $d_{\text{B-B}}$ — межъядерные расстояния в молекулах A_2 и B_2 .

Длина связи $\text{I} - \text{Cl}$ равна

$$\frac{d_{\text{Cl}_2} + d_{\text{I}_2}}{2} = \frac{(1,99 + 2,67) \cdot 10^{-10}}{2} = 2,33 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Пример 2. Вычисление эффективного радиуса иона.

Константа кристаллической решетки KCl равна $3,16 \cdot 10^{-10}$ м. Рассчитайте эффективный радиус иона K^+ , если радиус иона Cl^- равен $1,811 \cdot 10^{-10}$ м.

Решение. Расстояние между центрами двух соседних структурных частиц в кристаллической решетке называют *константой решетки*. Если исходить из предположения, что структурные частицы кристалла — касающиеся друг друга шары, то константа решетки равна сумме радиусов этих частиц. Радиусы ионов (или атомов), определяемые при таком допущении, называют *эффективными радиусами*, так как они являются радиусами сфер действия ионов (или атомов):

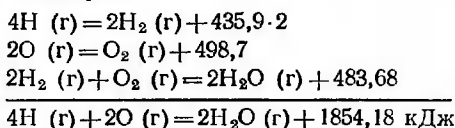
$$r_{\text{K}^+} = 3,16 \cdot 10^{-10} - r_{\text{Cl}^-} = 3,16 \cdot 10^{-10} - 1,811 \cdot 10^{-10} = 1,349 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Пример 3. Расчет энергии связи (см. табл. 5 приложения).

Определите энергию связи кислород — водород в молекуле H_2O , если энергии связей водород — водород и кислород — кислород соответственно равны 435,9 и 498,7 кДж/моль, а при сгорании 2 моль водорода выделяется 483,68 кДж теплоты.

Решение. Энергия химической связи характеризует прочность связи. Процесс образования молекулы воды можно предста-

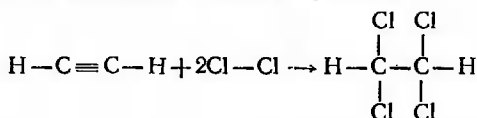
вить следующим образом: рвутся связи водород — водород и кислород — кислород, а образовавшиеся атомы водорода и кислорода соединяются в молекулы H_2O , каждая из которых содержит две связи кислород — водород:



В двух молекулах H_2O четыре связи кислород — водород; средняя энергия связи кислород — водород равна $\frac{1854,18}{4} = 463,54$ кДж/моль.

Пример 4. Определение изменения энтальпии реакции по величинам энергий связи реагирующих веществ.

Рассчитайте изменение энтальпии реакции



если энергии связей $C-C$, $C \equiv C$, $Cl-Cl$ и $C-Cl$ соответственно равны $-347,3$, $-823,1$, $-242,3$ и $-345,2$ кДж/моль.

Решение. Образование соединения $C_2H_2Cl_4$ можно представить так: надо разорвать тройную связь $C \equiv C$ и две связи $Cl-Cl$, а образовать одинарную связь $C-C$ и четыре связи $C-Cl$.

Изменение энтальпии реакции ΔH_{298}° равно

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= \Delta H_{(C-C)}^\circ + 4\Delta H_{(C-Cl)}^\circ - \Delta H_{(C \equiv C)}^\circ - 2\Delta H_{(Cl-Cl)}^\circ = \\ &= -347,3 + (-345,2) \cdot 4 - (-823,1) - (-242,3) \cdot 2 = -420,4 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

249. Ковалентный радиус атома брома $1,14 \cdot 10^{-10}$ м. Рассчитайте приблизительные ядерные расстояния в молекулах брома и бромоводорода, если ковалентный радиус атома водорода равен $0,30 \cdot 10^{-10}$ м.

250. Ковалентный радиус атома водорода равен $0,30 \times 10^{-10}$ м. Вычислите ковалентные радиусы атомов фтора, хлора и иода, если межъядерные расстояния равны (м): $d_{H-F} = 0,92 \cdot 10^{-10}$ м; $d_{H-Cl} = 1,28 \cdot 10^{-10}$ м; $d_{H-I} = 1,62 \cdot 10^{-10}$ м.

251. Вычислите длину связи $C-Cl$ в CCl_4 по следующим данным: длины связей $C-C$ и $Cl-Cl$ равны соответственно $1,54 \cdot 10^{-10}$ и $1,99 \cdot 10^{-10}$ м.

252. Длина связи $C-C$ равна $1,54 \cdot 10^{-10}$ м. Чему равна длина связи $H-S$ в H_2S и $C-H$ в CH_4 , если межъядерное расстояние в молекуле H_2 равно $0,741 \cdot 10^{-10}$ м?

253. Вычислите длины связей $H-O$ в H_2O и $H-N$ в NH_3 , если межъядерные расстояния в молекулах H_2 , O_2

и N_2 соответственно равны (м): $0,74 \cdot 10^{-10}$, $1,20 \cdot 10^{-10}$, $1,09 \cdot 10^{-10}$.

254. Произведите приближенную оценку длины связей в молекулах NO и SO, если межъядерные расстояния в молекулах N_2 , O_2 и S_2 соответственно равны (м): $1,09 \cdot 10^{-10}$, $1,20 \cdot 10^{-10}$, $1,92 \cdot 10^{-10}$.

255. Длина ординарной связи d_{B-V} равна $1,76 \cdot 10^{-10}$ м. Так как отношения $d_{Э=Э} : d_{Э-Э}$ и $d_{Э=Э} : d_{Э-Э}$ у разных элементов приблизительно одинаковы, вычислите длины кратных связей $B=B$, $B \equiv B$, используя соответствующие данные для углерода.

256. Эффективные радиусы ионов Zn^{2+} и S^{2-} соответственно равны (м): $0,831 \cdot 10^{-10}$ и $1,82 \cdot 10^{-10}$. Вычислите константу решетки кристаллического сульфида цинка.

257. Рассчитайте эффективный радиус иона натрия в кристалле NaF, если константа решетки NaF равна $2,31 \cdot 10^{-10}$ м, радиус иона F^- равен $1,33 \cdot 10^{-10}$ м.

258. Константа кристаллической решетки KBr равна $3,29 \cdot 10^{-10}$ м. Определите ионный радиус Br^- , если радиус иона K^+ равен $1,33 \cdot 10^{-10}$ м.

259. Вычислите энергию $s-p$ -ковалентной связи в молекуле H—Cl, если стандартная энтальпия образования HCl (г) равна 92,3 кДж/моль, а энергии связей H—H и Cl—Cl соответственно равны (кДж/моль): $-435,9$ и $-242,3$.

260. Рассчитайте изменение энтальпии в процессе образования оксида азота (II), если энергии кратных связей азот — азот, кислород — кислород и азот — кислород соответственно равны (кДж/моль): $-945,6$, $-498,7$ и $-631,0$.

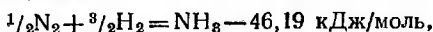
261. Вычислите энергию σ -связи C—C, если стандартная теплота образования C_2H_6 из газообразных углерода и водорода равна $-2815,0$ кДж/моль, а энергия σ -связи C—H равна $-411,3$ кДж/моль.

262. Определите стандартную теплоту образования из простых веществ этилена, если энергии связей H—H, C—H и C=C соответственно равны (кДж/моль): $-435,9$, $-587,8$, а теплота возгонки графита равна $+715,88$ кДж/моль.

263. Вычислите среднюю энергию связи H—Se и H—Te для соединений H_2Se и H_2Te , если стандартные теплоты образования этих соединений соответственно равны 85,77 и 154,39 кДж/моль. Энергия диссоциации H_2 равна 435,9 кДж/моль.

264. Энергия диссоциации HI равна 298,4 кДж/моль. Можно ли разложить HI на элементы при облучении ультрафиолетовым светом ($\lambda = 2 \cdot 10^{-7}$ м)? Какую энергию надо затратить, чтобы разложить $5 \cdot 10^{-3}$ г HI?

265. Определите среднюю энергию связи N—H в молекуле аммиака, если



а энергии диссоциации N_2 и H_2 соответственно равны (кДж/моль): 945,6 и 435,9 кДж/моль.

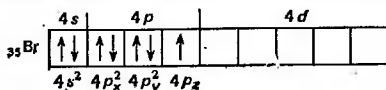
266. Вычислите энергию кратной связи (σ и 2π) $C \equiv C$ в молекуле ацетилена, если стандартная теплота образования ацетилена из простых веществ равна 226,75 кДж/моль. Теплота возгонки графита равна +715,88 кДж/моль, а энергия диссоциации водорода +435,9 кДж/моль. Энергия связи C—H равна -402,9 кДж/моль.

§ 17. КОВАЛЕНТНАЯ И ИОННАЯ СВЯЗЬ

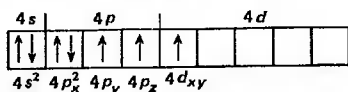
Пример 1. Определение ковалентности элемента.

Какую ковалентность может проявлять бром в своих соединениях?

Решение. В атоме брома распределение электронов внешнего энергетического уровня по орбиталям следующее:



Ковалентность брома, определяемая по методу валентных связей (ВС) числом неспаренных электронов, равна 1. Но бром может проявлять и большую ковалентность, а именно 3 и выше, при возбуждении. У атомов брома есть свободные d -орбитали на 4-м энергетическом уровне. Если, например, один из электронов 4-го энергетического уровня перейдет с p -орбитали на d -орбиталь, то ковалентность брома будет равной 3:



Аналогичным образом объясняется ковалентность 5 и 7.

Пример 2. Определение характера связи по разности электроотрицательностей атомов соединяющихся элементов.

Какая из связей — H—N, H—S, H—Te, H—Li — наиболее полярна? К какому из атомов смещено электронное облако в каждом из приведенных примеров?

Решение. Для определения характера связи необходимо найти разность электроотрицательностей ($\Delta\text{ЭО}$) в приведенных парах атомов (см. табл. 3 приложения):

а) $\Delta\text{ЭО}_{\text{H-N}} = 3,0 - 2,1 = 0,9$; в) $\Delta\text{ЭО}_{\text{H-Te}} = 2,1 - 2,1 = 0,0$;

б) $\Delta\text{ЭО}_{\text{H-S}} = 2,5 - 2,1 = 0,4$; г) $\Delta\text{ЭО}_{\text{H-Li}} = 2,1 - 1,0 = 1,1$.

Чем больше разность электроотрицательностей соединяющихся атомов, тем больше полярная связь. Наиболее полярной является связь H—Li, Молекулярное электронное облако смещается в сто-

рону атома с большей электроотрицательностью, т. е. в сторону азота в первом примере, серы во втором примере и водорода в четвертом примере. В примере (в) электронное облако находится на равном расстоянии от Н и Те.

Пример 3. Определение степени ионности связи по разности электроотрицательностей соединяющихся атомов.

Какая из приведенных связей Cs — Cl, Ca — S, Ba — F — наиболее приближается к ионной?

Решение. Степень ионности связи определяется по разности электроотрицательностей соединяющихся атомов. Чем больше разность электроотрицательностей соединяющихся атомов, тем более ионной является связь:

$$\Delta \chi_{\text{Cs-Cl}} = 3,0 - 0,75 = 2,25;$$

$$\Delta \chi_{\text{Ca-S}} = 2,5 - 1,0 = 1,5;$$

$$\Delta \chi_{\text{Ba-F}} = 4,0 - 0,9 = 3,1.$$

Наиболее приближается к ионной связи связь Ba — F.

Пример 4. Вычисление длины диполя молекулы.

Электрический момент диполя молекулы SO₂ равен $5,4 \times 10^{-30}$ Кл·м. Определите длину диполя S — O.

Решение. Полярность связи характеризуется электрическим моментом диполя p (см. табл. 6 приложения), равного

$$p = Ql,$$

где Q — заряд электрона ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл); l — длина диполя, м;

$$l = \frac{p}{Q} = \frac{5,4 \cdot 10^{-30}}{1,602 \cdot 10^{-19}} = 3,37 \cdot 10^{-11} \text{ м.}$$

Пример 5. Вычисление эффективного заряда атома в молекуле химического соединения.

Рассчитайте эффективные заряды атомов водорода и кислорода, образующих ковалентную связь, если электрический момент диполя ($P_{\text{эксп}}$) молекулы HI равен $1,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, а длина связи H — I равна $1,61 \cdot 10^{-10}$ м.

Решение. Эффективные заряды δ атомов в молекуле условны. Их можно рассматривать как меру поляризации ковалентной связи. Для атомов, образующих неполярную ковалентную связь, $\delta = 0$. Для атомов, образующих соединения, в которых химическая связь близка к ионной, эффективный заряд атомов примерно равен заряду ионов. Эффективные заряды атомов, химическая связь между которыми является ковалентной полярной, имеют промежуточные значения.

Эффективный заряд атомов водорода и кислорода, образующих ковалентную полярную связь, можно рассчитать как долю от заряда электрона, пользуясь соотношением:

$$\delta = \frac{P_{\text{эксп}}}{P_{\text{ион}}},$$

где δ — эффективный заряд атома; $P_{\text{ион}}$ — значение электрического момента диполя молекулы, рассчитанное, исходя из предположения, что молекула состоит из ионов, а заряды ионов равны заряду электрона; $P_{\text{эксп}}$ — экспериментально определенное значение электрического момента диполя молекулы.

Рассчитываем $P_{\text{ион}}$ для молекулы HI:

$$P_{\text{ион}} = Ql = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 1,61 \cdot 10^{-10} = 2,6 \cdot 10^{-30} \text{ Кл·м.}$$

Таким образом, эффективные заряды атомов водорода и кислорода в молекуле равны:

$$\frac{P_{\text{эксп}}}{P_{\text{ион}}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-30}}{2,6 \cdot 10^{-29}} = 0,05; \quad \delta_{\text{H}} = +0,05; \quad \delta_{\text{O}} = -0,05.$$

267. Какую ковалентность может проявлять сера в своих соединениях? Изобразите структуру атома серы в нормальном и возбужденном состояниях.

268. Почему углерод в большинстве своих соединений четырехвалентен?

269. Определите ковалентность и степень окисления азота в соединениях HNO_3 , HNO_2 , N_2 и HN_3 .

270. Пользуясь правилом Гунда, расположите электроны по орбиталям для следующих ионов: Zn^{2+} , Mn^{2+} , Se^{2-} , P^{3-} , Sn^{2+} .

271. Изобразите электронную конфигурацию следующих частиц: Cd^{2+} , Al^{3+} , Zr^{2+} , Cl^- .

272. Объясните, почему максимальная ковалентность фосфора может быть равной пяти, а у азота такое валентное состояние отсутствует.

273. Какая из связей: $\text{Ca}-\text{H}$, $\text{C}-\text{S}$, $\text{I}-\text{Cl}$ — является наиболее полярной? К какому из атомов смещено молекулярное электронное облако?

274. Расположите в порядке возрастания степени ионности связи $\text{B}-\text{Cl}$, $\text{Na}-\text{Cl}$, $\text{Ca}-\text{Cl}$, $\text{Be}-\text{Cl}$.

275. Рассчитайте разность относительных электроотрицательностей связей $\text{Na}-\text{O}$ и $\text{H}-\text{O}$ в молекуле NaHCO_3 . Какая из связей наиболее приближается к ионной?

276. На основе разности относительных электроотрицательностей атомов элементов укажите, как изменяется степень ионности связи в соединениях HF , HCl , HBr , HI .

277. В каком из приведенных соединений: LiF , BeF_2 , BF_3 , CF_4 — связь $\text{Э}-\text{F}$ будет больше всего приближаться к ковалентной?

278. Определите, в каком из оксидов элементов третьего периода периодической системы Д. И. Менделеева связь $\text{Э}-\text{O}$ наиболее приближается к ионной?

279. Определите полярность молекулы HBr , если длина диполя молекулы равна $0,18 \cdot 10^{-10}$ м.

280. Электрический момент диполя молекулы H_2S равен $0,31 \cdot 10^{-29}$, а H_2Se — $0,08 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Определите, как относятся длины диполей обеих молекул.

281. Электрический момент диполя молекулы PH_3 равен $0,18 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Вычислите длину диполя молекулы PH_3 .

282. Рассчитайте, чему равен дипольный момент молекулы PAsH_3 , если длина диполя равна $0,03 \cdot 10^{-10}$ м.

283. Почему электрический момент диполя μ молекулы NH_3 больше электрического момента диполя молекулы PH_3 , а $\rho_{\text{PBr}_3} < \rho_{\text{PCl}_3}$?

284. Длина диполя молекулы нитробензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ равна $0,82 \cdot 10^{-10}$ м. Рассчитайте μ этой молекулы.

285. Рассчитайте эффективные заряды атомов водорода и хлора, образующих ковалентную полярную связь, если $\rho_{\text{эксп}}$ молекулы HCl равен $3,4 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, а длина связи $\text{H}-\text{Cl} = 1,27 \cdot 10^{-10}$ м.

286. Пользуясь данными табл. 4 и 6 приложения, укажите, как меняется величина δ для атомов галогенов в ряду соединений: $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$ ($\rho_{\text{эксп}}$ для молекулы HF равен $6,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м).

287. Эффективный заряд атома водорода в молекуле HBr ($\rho_{\text{эксп}}$) равен $\delta = +0,115$. Рассчитайте электрический момент диполя, молекулы бромида водорода, пользуясь данными табл. 4 и 6 приложения.

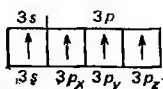
288. Рассчитайте длину связи $\text{H}-\text{F}$ в молекуле фторида водорода, пользуясь данными табл. 4 приложения, если электрический момент диполя молекулы HF $\rho_{\text{эксп}} = 6,4 \times 10^{-30}$ Кл·м, а эффективный заряд атома фтора $-0,435$.

§ 18. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Пример 1. Определение вида гибридизации электронных облаков и пространственной структуры молекулы.

Какая гибридизация электронных облаков имеет место в атоме кремния при образовании молекулы SiCl_4 ? Какова пространственная структура этой молекулы?

Решение. В возбужденном состоянии структура внешнего энергетического уровня атома кремния следующая:

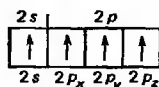


В образовании химических связей в атоме кремния участвуют электроны третьего энергетического уровня: один электрон в s - и три электрона в p -состоянии. При образовании молекулы SiCl_4 возникают четыре гибридных электронных облака (sp^3 -гибридизация). Молекула SiCl_4 имеет пространственную тетраэдрическую конфигурацию.

Пример 2. Определение вида кратных связей.

Электроны каких состояний (s -, p_x -, p_y -, p_z -) второго энергетического уровня атома углерода участвуют в образовании σ - и π -связей в молекуле этилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$?

Решение. Электронная конфигурация возбужденного атома углерода может быть представлена следующим образом:



В образовании химической связи атомов углерода участвуют четыре неспаренных электрона 2-го энергетического уровня: один электрон в s - и три электрона в p -состоянии.

В молекуле этилена между атомами углерода две связи: одна σ -связь и одна π -связь. σ -Связь осуществляется при перекрывании sp^2 -гибридных облаков соединяющихся атомов углерода. sp^2 -Гибридизация происходит при перекрывании облаков электронов в s -, p_y - и p_x -состояниях. Атомы водорода к атомам углерода присоединяются также за счет σ -связи, которая создается перекрыванием sp^2 -гибридного облака атома углерода и s -облака атома водорода. π -Связь образована при перекрывании «чистых» (негибридизированных) p -электронных облаков связывающихся атомов углерода.

Пример 3. Изменение валентного угла в молекулах водородных соединений элементов VI-A группы.

Объясните, как изменяется значение угла между связями в ряду соединений: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te .

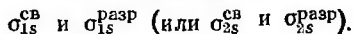
Решение. В ряду $O-S-Se$ усиливаются металлические свойства элементов. По мере увеличения размеров электронных облаков в этом ряду элементов полярность и прочность связи $E-H$ уменьшаются. Поэтому участие s -орбиталей в гибридизации с p -орбиталями для этих элементов становится все менее характерным. Так, в молекуле H_2O связи $O-H$ образованы электронами sp^3 -гибридных орбиталей. Для теллура sp^3 -гибридное состояние практически нехарактерно. Это подтверждается уменьшением значения валентного угла $\angle HNH$ от $104,5^\circ$ у H_2O до 90° у H_2Te .

Пример 4. Описание двухатомных (гомоядерных) молекул методом молекулярных орбиталей (МО).

Расположите электроны на молекулярных орбиталях в молекуле F_2 .

Решение. В методе МО молекула рассматривается как единая система, содержащая ядра и электроны. При образовании молекулы возникают молекулярные орбитали двух видов — связывающие и разрыхляющие. Если при образовании молекулы из атомов переход электрона на молекулярную орбиталь сопровождается уменьшением энергии, то такая молекулярная орбиталь будет связывающей, если увеличением энергии, то — разрыхляющей.

Электроны в молекулах располагаются на σ -, π - и δ -молекулярных орбиталях. σ -Орбиталь может быть скомбинирована из s -атомных орбиталей, причем образуются молекулярные орбитали двух типов: связывающие σ_{cb} и разрыхляющие $\sigma_{разр}$:



σ -Молекулярные орбитали могут быть образованы и перекрыванием $2p_x$ -атомных орбиталей. При перекрывании $2p_y$ - и $2p$ -атомных орбиталей образуются π_y - и π_z -молекулярные орбитали.

Молекулярные орбитали в порядке возрастания энергии располагаются следующим образом (в данном случае приводится порядок заполнения МО в случае большого энергетического различия $2s$ - и

2p-орбиталей):

$$\sigma_{1s}^{св} < \sigma_{1s}^{разр} < \sigma_{2s}^{св} < \sigma_{2s}^{разр} < \sigma_{2p_x}^{св} < \pi_{2p_y}^{св} = \pi_{2p_z}^{св} < \pi_{2p_y}^{разр} = \pi_{2p_z}^{разр} < \sigma_{2p_x}^{разр}$$

Порядок размещения электронов по молекулярным орбиталям тот же, что и в случае атомных орбиталей: прежде всего заполняются орбитали с низкой энергией; заполнение орбиталей подчиняется принципу Паули (на каждой орбитали может быть не более двух электронов с противоположными спинами) и правилу Хунда.

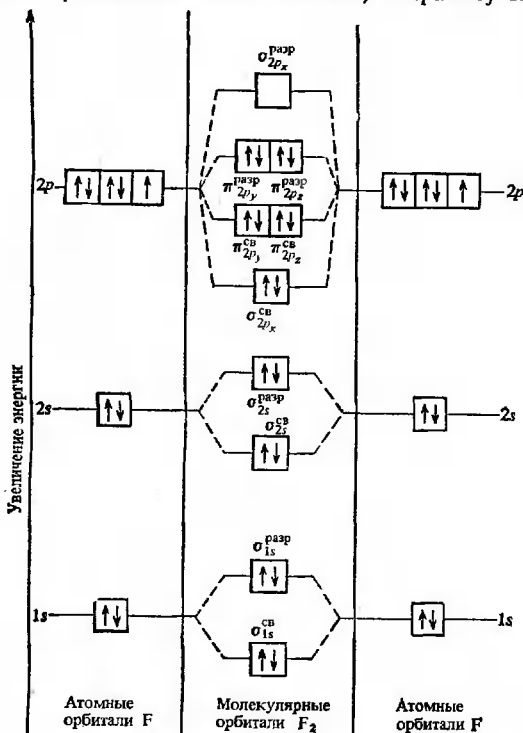


Рис. 9

Молекула фтора состоит из двух атомов, в ней 18 электронов. Реакцию образования молекулы F_2 из атомов и распределение электронов соединяющихся атомов на молекулярных орбиталях в системе обозначений метода молекулярных орбиталей можно записать следующим образом (цифра за скобкой показывает число электронов на орбитали):

$$2F [1s^2 2s^2 2p^5] = F_2 (\sigma_{1s}^{св})^2 (\sigma_{1s}^{разр})^2 (\sigma_{2s}^{св})^2 (\sigma_{2s}^{разр})^2 (\sigma_{2p_x}^{св})^2 (\pi_{2p_y}^{св})^2 (\pi_{2p_z}^{св})^2 (\pi_{2p_y}^{разр})^2 (\pi_{2p_z}^{разр})^2$$

Для молекулы F_2 и молекул, образованных атомами элементов второго периода периодической системы, электроны первого элект-

ронного слоя атомов (*K*-слоя) не принимают участия в образовании химической связи. Поэтому часто в электронных формулах молекул показывают распределение на молекулярных орбиталях только валентных электронов. При этом квантовый слой обозначается буквой *K*:

$$F_2 [KK (\sigma_{2s}^{св})^2 (\sigma_{2s}^{разр})^2 (\sigma_{2p_x}^{св})^2 (\pi_{2p_z}^{св})^2 (\pi_{2p_y}^{разр})^2 (\pi_{2p_z}^{разр})^2]$$

Схему образования молекулярных орбиталей в молекуле можно представить диаграммой (рис. 9).

Пример 4. Описание молекулы сложного вещества методом МО.

Распределите на молекулярных орбиталях валентные электроны в молекуле H_2O .

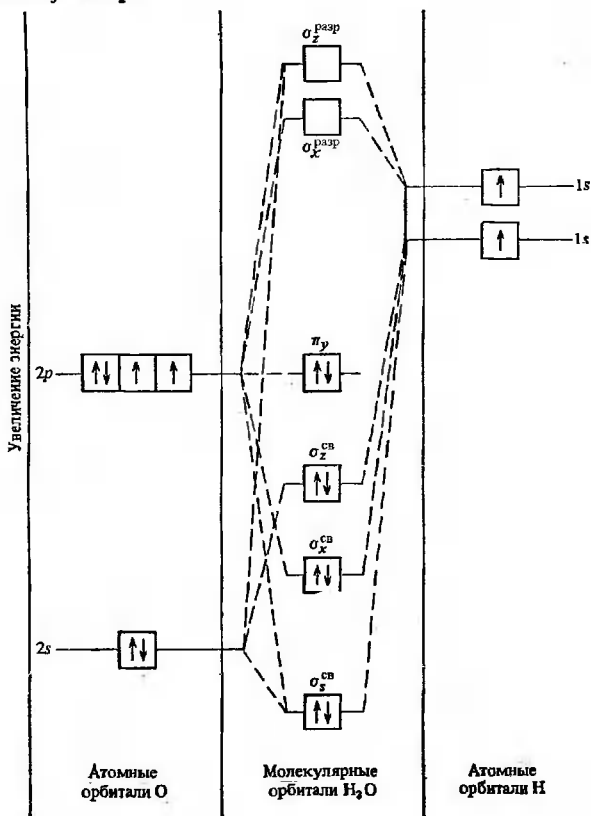


Рис. 10

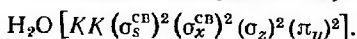
Решение. В молекуле воды восемь валентных электронов: шесть от атома кислорода ($2s^2 2p^4$) и два от двух атомов водорода (по $1s$). Молекулярные орбитали воды образуются за счет перекрывания $2s$ - и $2p$ -орбиталей атома кислорода и $1s$ — орбитали двух атомов водорода. Всего образуется 6 валентных молекулярных орбиталей

(число молекулярных орбиталей во внешнем слое молекулы равно сумме валентных атомных орбиталей составляющих ее атомов).

При перекрывании $2p_x$ -орбитали атома кислорода и $1s$ -орбитали двух атомов водорода возникают две молекулярные орбитали: σ_x^{cb} и $\sigma_x^{раар}$. (Для упрощения записи электронной формулы молекулы молекулярные орбитали внешнего слоя, или валентные молекулярные орбитали, изображают без обозначения номера слоя в индексе: валентные молекулярные орбитали σ_{ns} обозначают просто σ_s ; орбитали σ_{np_x} обозначают σ_x , π_{np_y} и π_{np_z} ; молекулярные орбитали внешнего слоя обозначаются π_y и π_z). Перекрывание $2s$ - и $2p$ -орбиталей атома кислорода с $1s$ -орбиталями двух атомов водорода приводит к образованию еще трех молекулярных орбиталей: σ_s^{cb} , $\sigma_z^{раар}$ и почти несвязывающей σ_z .

$2p_y$ -Орбиталь атома кислорода не перекрывается с $1s$ -орбиталями атомов водорода и поэтому является несвязывающей π_y -орбиталью.

Восемь валентных электронов в молекуле воды на молекулярных орбиталях располагаются следующим образом:



Энергетические уровни орбиталей молекулы H_2O изображают диаграммой (рис. 10).

289. Что такое sp^3 -гибридизация электронных облаков? Привести примеры соответствующих соединений. Какую пространственную конфигурацию имеют молекулы веществ с таким типом гибридизации?

290. Каково взаимное расположение электронных облаков при sp^2 -гибридизации? Привести примеры соединений с таким типом гибридизации. Какова пространственная структура молекул этих веществ?

291. Какой тип гибридизации электронных облаков в молекулах BeH_2 , SiH_4 , CS_2 , BF_3 ? Какую пространственную конфигурацию имеют эти молекулы?

292. По приведенным ниже данным для соединений с sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизацией электронных облаков установите, в каком случае связь будет наиболее прочной.

Вид гибридизации связи С—С	Длина связи, м	Энергия связи, кДж/моль	Молекула
sp	$1,2 \cdot 10^{-10}$	463,5	Ацетилен
sp^2	$1,33 \cdot 10^{-10}$	410,0	Этилен
sp^3	$1,54 \cdot 10^{-10}$	347,3	Этан

293. Какие гибридные облака атома углерода участвуют в образовании химической связи в молекулах CCl_4 , CO_2 , COSi_2 ?

294. В чем причина различной пространственной структуры молекул BCl_3 и NH_3 ?

295. Какой тип гибридизации имеет место при образовании молекул NH_3 и H_2O ? Чем объясняется изменение величины угла $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ и $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ по сравнению с величиной валентного угла, соответствующего этому типу гибридизации?

296. Как изменится значение угла между связями в ряду соединений NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 ?

297. Какую форму могут иметь трехатомные молекулы типа AB_2 ? Рассмотрите на примерах молекул BeCl_2 , ZnBr_2 , CO_2 , H_2O .

298. Объясните, в чем разница в структурах молекул BCl_3 и AlBr_3 , PCl_3 и AlCl_3 .

299. Объясните, почему уменьшается угол между связями в ряду соединений $\text{PF}_3-\text{PCl}_3-\text{PI}_3$, если угол $\text{Hal}\text{ЭHal}$ в этих соединениях соответственно равен 104° , 101° , 98° .

300. Изображая перекрывание электронных облаков, покажите образование σ -связи в молекулах H_2 , Cl_2 и HCl .

301. Какие электроны (p_x , p_y , p_z) участвуют в образовании σ - и π -связей в молекуле азота?

302. Сколько σ - и π -связей в молекулах C_2H_2 и CO_2 ?

303. Какие химические связи являются сопряженными? Приведите примеры соединений с сопряженной связью.

304. Расположите электроны на молекулярных орбиталях в молекулах CO и CO_2 .

305. Опишите методом МО молекулу H_2 .

306. Разместите электроны на молекулярных орбиталях в молекуле N_2 . Изобразите схему образования молекулярных орбиталей в молекуле из атомов азота.

307. Расположите электроны на молекулярных орбиталях в молекуле O_2 . Изобразите схему образования молекулярных орбиталей в этой молекуле.

РАЗДЕЛ 5

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

§ 19. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ. ПОРЯДОК ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Пример 1. Вычисление скорости реакции по концентрациям реагирующих веществ.

Реакция между веществами А и В протекает по уравнению $2\text{A} + \text{B} = \text{C}$; концентрация вещества А равна 6 моль/л, а вещества

В — 5 моль/л. Константа скорости реакции равна $0,5 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислите скорость химической реакции в начальный момент и в тот момент, когда в реакционной смеси останется 45 % вещества В.

Решение. Согласно закону действующих масс скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Следовательно, для уравнения реакции в нашем примере

$$v = kc_A^2 c_B.$$

Скорость химической реакции в начальный момент равна

$$v_1 = 0,5 \cdot 6^2 \cdot 5 = 90,0 \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{л}^{-1}.$$

По истечении некоторого времени в реакционной смеси останется 45 % вещества В, т. е. концентрация вещества В станет равной $5 \cdot 0,45 = 2,25 \text{ моль/л}$. Значит, концентрация вещества В уменьшилась на $5,0 - 2,25 = 2,75 \text{ моль/л}$. Так как вещества А и В взаимодействуют между собой в соотношении 2 : 1, то концентрация вещества А уменьшилась на $5,5 \text{ моль/л}$ ($2,75 \cdot 2$) и стала равной $0,5 \text{ моль/л}$ ($6,0 - 5,5$). Следовательно, $v_2 = 0,5 (0,5)^2 \cdot 2,25 = 0,28 \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{л}^{-1}$.

Пример 2. Определение порядка реакции.

Определите порядок реакции разложения пероксида водорода в присутствии катализатора, если концентрация H_2O_2 изменяется следующим образом:

τ , мин	0	10	20	30	40
$c_{\text{H}_2\text{O}_2}$, моль/л . . .	2,50	0,90	0,32	0,12	0,04

Вычислите значение константы скорости реакции при температуре опыта (25°C).

Решение. Частный порядок реакции по какому-либо компоненту равен показателю степени при концентрации данного вещества в выражении закона действующих масс для скорости реакции. Общий порядок реакции равен сумме частных порядков. Различают реакции нулевого, первого, второго и третьего порядков. Для реакции первого порядка (например, $\text{A} \rightarrow \text{B}$) скорость реакции пропорциональна концентрации в первой степени: $v = kc$. Для реакции второго порядка (реакция типа $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$) — $v = kc^2$ или $v = kc_A c_B$. Скорость реакции нулевого порядка не зависит от концентрации. Порядок реакции определяют по экспериментальным данным. Для удобства запишем результаты вычислений в таблицу.

τ , мин	$c_{\text{H}_2\text{O}_2}$, моль/л	$\ln c_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$1/c_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$1/c_{\text{H}_2\text{O}_2}^2$
0	2,50	0,916	0,4	0,16
10	0,90	-0,105	1,11	1,23
20	0,32	-1,14	3,13	9,77
30	0,12	-2,12	8,33	69,4
40	0,04	-3,2	25	625

Выборочный коэффициент корреляции

$$r_{\ln c, \tau}^* = -0,999; r_{\frac{1}{c}, \tau}^* = 0,873; r_{\frac{1}{c^2}, \tau}^* = 0,766$$

Максимальным по абсолютной величине является выборочный коэффициент корреляции между $\ln c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ и τ : $|r_{\ln c, \tau}^*| = |-0,999| = 0,999$. Следовательно, реакция разложения пероксида водорода в присутствии катализатора является реакцией первого порядка.

Блок-схема алгоритма определения порядка реакции по экспериментальным данным представлена на рис. 11.

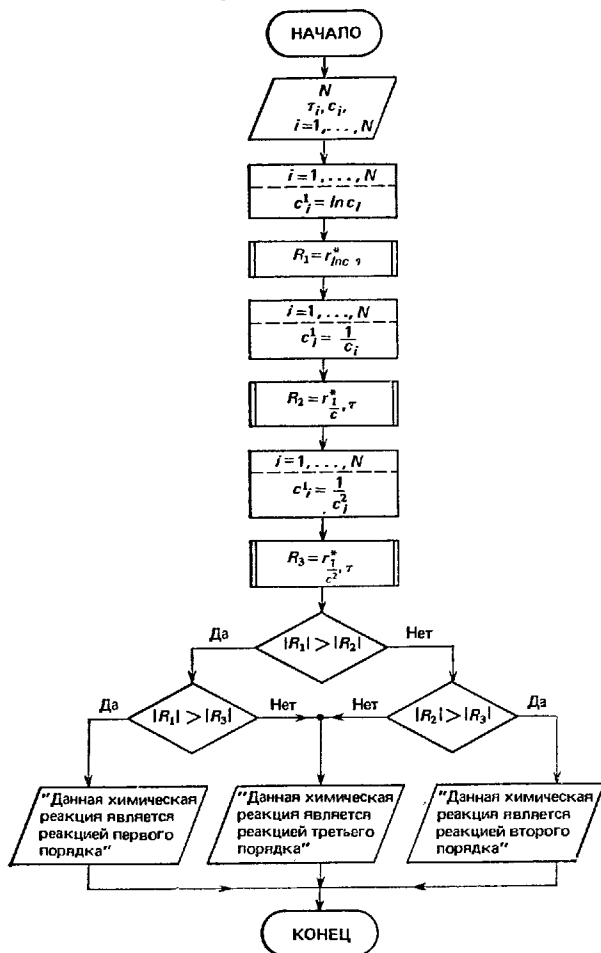


Рис. 11

Программа, соответствующая блок-схеме, изображенной на рис. 11, состоит из главной программы и подпрограммы-функции R (см. § 2). Текст главной программы приведен ниже:

```

DIMENSION T(10),C(10),C1(10)
READ(1,1)N
1 FORMAT(I2)
DO 2 I=1,N
2 READ(1,3)T(I),C(I)
3 FORMAT(F7.2,F8.3)
DO 4 I=1,N
4 C1(I)=ALOG(C(I))
R1=R(N,T,C1)
DO 5 I=1,N
5 C1(I)=1./C(I)
R2=R(N,T,C1)
DO 6 I=1,N
6 C1(I)=1./C(I)**2
R3=R(N,T,C1)
CALL LINE
WRITE(5,7)
7 FORMAT(10X,'I',13X,
*'ДАННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ', 13X, 'I')
IF(ABS(R1).GT.ABS(R2))GO TO 8
IF(ABS(R2).GT.ABS(R3))GO TO 11
GO TO 9
8 IF(ABS(R1).GT.ABS(R3))GO TO 13
9 WRITE(5, 10)
10 FORMAT(10X,'I',8X,
*'ЯВЛЯЕТСЯ РЕАКЦИЕЙ ТРЕТЬЕГО ПОРЯД
*КА', 9X,'I')
GO TO 15
11 WRITE(5,12)
12 FORMAT(10X,'I',9X,
*'ЯВЛЯЕТСЯ РЕАКЦИЕЙ ВТОРОГО ПОРЯДКА
*9X,'I')
GO TO 15
13 WRITE(5,14)
14 FORMAT(10X,'I',9X,
*'ЯВЛЯЕТСЯ РЕАКЦИЕЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА',
*9X,'I')
15 CALL LINE
END

```

Исходные данные для расчета: N — число пар экспериментальных значений времени и концентрации (1-я строка файла исходных данных), элементы массивов T, C с номерами от 1 до N — время и соответствующие значения концентрации (строки файла исходных данных с номерами от 2

станты скорости реакции первого порядка по экспериментальным данным представлена на рис. 12.

Программа, соответствующая блок-схеме, изображенной на рис. 12, состоит из главной программы и подпрограммы MNKA (см. § 2). Текст главной программы приведен ниже.

```
DIMENSION T(10),C(10),C1(10),CR(10)
READ(1,1)N
1 FORMAT(12)
DO 2 I=1,N
2 READ(1,3)T(I),C(I)
3 FORMAT(F7.2,F8.3)
C1(1)=0.
DO 4 I=2,N
4 C1(I)=ALOG(C(I)/C(I))
CALL MNKA(N, T,C1,RC,CR)
CALL LINE
WRITE(5,5)RC
5 FORMAT(10X,'I',6X,
*КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ 1-ГО ПО
*РЯДКА',
*6X,'I'/10X,'I',20X,'K=', F9.4,20X,'I')
CALL LINE
WRITE(5,6)
6 FORMAT(10X,'I',4X,'ВРЕМЯ',4X,'I',8X,
*ЗНАЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ', 8X,'I'/10X,
*'I',13X,'I',
*ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ', 'I',4X,
*РАСЧЕТНЫЕ',4X,'I')
CALL LINE
DO 8 I=1,N
CR(I)=C(I)/EXP(CR(I))
WRITE(5,7)T(I),C(I),CR(I)
7 FORMAT(10X,'I',3X,F5.1,5X,'I',4X,F7.2,8X,'I',
*3X,F8.3,6X,'I')
8 CALL LINE
END
```

Исходные данные для расчета и файл исходных данных такие же, как и при использовании программы для определения порядка реакции.

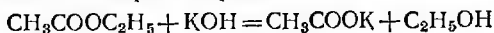
Файл результатов расчета:

КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ 1-ГО ПОРЯДКА		
K = 0.1026		
ВРЕМЯ	ЗНАЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ	
	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ	РАСЧЕТНЫЕ
0.0	2.50	2.500
10.0	0.90	0.896
20.0	0.32	0.321
30.0	0.12	0.115
40.0	0.04	0.041

Константа скорости химической реакции 1-го порядка имеет размерность, обратную размерности времени. В рассматриваемом примере время выражено в минутах, следовательно, $k=0,1026 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация выражена в моль/л.

Пример 3. Расчет времени протекания реакции по константе скорости реакции.

Реакция омыления уксусно-этилового эфира гидроксидом калия является реакцией второго порядка:



Через 10 мин после начала реакции концентрация KOH была равна 0,04 моль/л. Сколько времени необходимо, чтобы исходные вещества прореагировали на 75 %? Начальные концентрации исходных веществ одинаковы и равны 0,1 н.

Решение. Для вычисления константы скорости реакции второго порядка применяют формулу

$$k = \frac{2,303}{\tau} \cdot \frac{1}{c_A - c_B} \lg \frac{c_B (c_A - x_A)}{c_A (c_B - x_B)},$$

где c_A и c_B — начальные концентрации реагирующих веществ, моль/л; x_A и x_B — количество молей реагирующих веществ, вступивших в реакцию к моменту времени τ .

Если начальные концентрации исходных веществ равны, то для определения константы скорости реакции второго порядка можно использовать более простое уравнение

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{c(c-x)},$$

где c — начальная концентрация веществ, моль/л; x — количество молей веществ, вступивших в реакцию к моменту времени τ от начала реакции.

Через 10 мин после начала реакции в реакцию вступит $0,1 - 0,04 = 0,06$ моль КОН. По концентрации КОН и времени протекания реакции определяем, чему равна константа скорости реакции:

$$k = \frac{1}{10} \cdot \frac{0,6}{0,1(0,1 - 0,06)} = 1,5 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Для ответа на вопрос задачи необходимо решить вышеприведенное уравнение относительно τ :

$$\tau = \frac{x}{kc(c-x)} = \frac{0,1 \cdot 0,75}{1,5 \cdot 0,1(0,1 - 0,1 \cdot 0,75)} = 20 \text{ мин.}$$

С момента начала реакция на 75 % завершится через 20 мин.

Пример 4. Влияние давления на скорость реакции.

Определите, как изменится скорость прямой реакции



если общее давление в системе увеличить в 4 раза.

Решение. Увеличение давления в системе в 4 раза вызовет уменьшение объема системы в 4 раза, а концентрация реагирующих веществ возрастет в 4 раза. Согласно закону действующих масс начальная скорость реакции равна

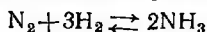
$$v_1 = kc_{\text{CO}}^2 c_{\text{O}_2}.$$

После увеличения давления

$$v_2 = k(4c_{\text{CO}})^2 (4c_{\text{O}_2}) = 4^3 kc_{\text{CO}}^2 c_{\text{O}_2} = 64kc_{\text{CO}}^2 c_{\text{O}_2}.$$

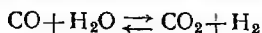
После увеличения давления в 4 раза скорость реакции возросла в 64 раза.

308. В начальный момент протекания реакции



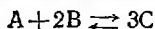
концентрации были равны (моль/л): $c_{\text{N}_2} = 1,5$; $c_{\text{H}_2} = 2,5$; $c_{\text{NH}_3} = 0$. Каковы концентрации азота и водорода при концентрации аммиака 0,5 моль/л?

309. Начальные концентрации веществ в реакции



были равны (моль/л): $c_{\text{CO}} = 0,05$; $c_{\text{H}_2\text{O}(г)} = 0,06$; $c_{\text{CO}_2} = 0,4$; $c_{\text{H}_2} = 0,2$. Вычислите концентрации всех участвующих в реакции веществ после того, как прореагировало 60 % H_2O .

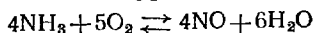
310. Константа скорости реакции



равна $0,6 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Начальные концентрации: $c_{\text{A}} = 2,0$ и $c_{\text{B}} = 2,5$ моль/л. В результате реакции концентрация

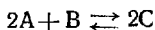
вещества В оказалась равной 0,5 моль/л. Вычислите, какова концентрация вещества А и скорость прямой реакции.

311. Реакция идет по уравнению



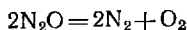
Как изменится скорость реакции, если увеличить давление в 2 раза?

312. Реакция между веществами А и В выражается уравнением



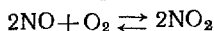
Начальная концентрация вещества А равна 0,3 моль/л, а вещества В — 0,5 моль/л. Константа скорости реакции равна $0,8 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$. Рассчитайте начальную скорость прямой реакции и скорость по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества А уменьшается на 0,1 моль.

313. Разложение N_2O на поверхности золота при высоких температурах протекает по уравнению



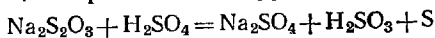
Константа скорости данной реакции равна $5 \cdot 10^{-4} \text{ л} \times \times \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ при 1173 К. Начальная концентрация N_2O 3,2 моль/л. Определите скорость реакции при заданной температуре в начальный момент и в тот момент, когда разложится 25 % N_2O .

314. Реакция идет по уравнению



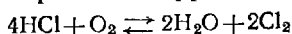
Начальные концентрации реагирующих веществ были (моль/л): $c_{\text{NO}} = 0,8$; $c_{\text{O}_2} = 0,6$. Как изменится скорость реакции, если концентрацию кислорода увеличить до 0,9 моль/л, а концентрацию оксида азота до 1,2 моль/л?

315. Реакция протекает по уравнению



Как изменится скорость реакции после разбавления реагирующей смеси в 4 раза?

316. Реакция выражается уравнением



Через некоторое время после начала реакции концентрации участвующих в ней веществ стали (моль/л): $c_{\text{HCl}} = 0,85$; $c_{\text{O}_2} = 0,44$; $c_{\text{Cl}_2} = 0,30$. Какими были концентрации HCl и O_2 в начале реакции?

317. Покажите, что реакция разложения ацетона



является реакцией первого порядка, если концентрация CH_3COCH_3 во времени изменяется следующим образом:

τ , мин	0	15	30
c , моль/л	25,4	9,83	3,81

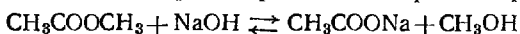
318. Докажите, что реакция взаимодействия муравьиного альдегида и пероксида водорода с образованием муравьиной кислоты и воды является реакцией второго порядка, если через 2 ч после начала реакция завершилась на 50 %, а через 2 ч 40 мин концентрация муравьиной кислоты стала 0,285 моль/л. Исходные концентрации НСОН и H_2O_2 одинаковы и равны 0,50 моль/л.

319. Рассчитайте константу скорости реакции первого порядка, учитывая, что за 25 мин реакция проходит на 25 %, т. е. прореагировала четвертая часть веществ.

320. Константа скорости реакции первого порядка равна $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Какое количество останется непрореагировавшим через 10 ч после начала реакции? Начальная концентрация равна 1 моль/л.

321. Сколько времени необходимо для прохождения на 60 % реакции второго порядка, если при той же температуре за 20 мин реакция протекает на 30 %? Начальные концентрации исходных веществ одинаковы и равны 2 моль/л.

322. Константа скорости реакции второго порядка



равна $5,4 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Какая молярная доля (%) эфира прореагирует за 15 мин, если исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны 0,05 моль/л?

§ 20. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Пример 1. Определение изменения скорости реакции при изменении температуры.

Вычислите, во сколько раз возрастает скорость реакции при увеличении температуры на 40°C , если температурный коэффициент этой реакции равен 3.

Решение. Зависимость скорости химической реакции от температуры выражается эмпирическим правилом Вант-Гоффа, согласно которому при увеличении температуры на 10° скорость большинства гомогенных реакций увеличивается в 2—4 раза. Число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость химической

реакции при повышении температуры на 10° , названо *температурным коэффициентом* γ . Математически правило Вант-Гоффа можно выразить так:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где v_{T_1} и v_{T_2} — скорости химической реакции при температурах T_1 и T_2 . Множитель $\gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$ показывает увеличение скорости реакции при повышении температуры.

В данном примере температура повысилась на 40°C ($T_2 - T_1$). Следовательно, скорость реакции возросла в $3^4 = 81$ раз.

Пример 2. Вычисление времени протекания реакции при изменении температуры.

При 353 К реакция заканчивается за 20 с. Сколько времени длится реакция при 293 К, если температурный коэффициент этой реакции равен 2,5.

Решение. Между скоростью протекания химических реакций и их продолжительностью существует обратно пропорциональная зависимость

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{\tau_1}{\tau_2},$$

где τ_1 и τ_2 — время протекания реакции при температурах T_1 и T_2 .

Правило Вант-Гоффа в данном случае можно записать в виде

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

откуда $\tau_1 = \tau_2 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 20 \cdot 2,5 \gamma^{\frac{353 - 293}{10}} = 20 \cdot 2,5^6$; $\lg \tau_1 = \lg 20 + 6 \lg 2,5 = 1,3010 + 6 \cdot 0,3979 = 3,6884$; $\tau_1 = 4879 \text{ с} = 1 \text{ ч } 21 \text{ мин } 19 \text{ с}$.

При температуре 293 К эта реакция заканчивается за 1 ч 21 мин 19 с.

Пример 3. Определение температурного коэффициента реакции.

Найдите температурный коэффициент скорости реакции разложения муравьиной кислоты на CO_2 и H_2 в присутствии золотого катализатора, если константа скорости этой реакции при 413 К равна $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а при 458 К — $9,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Решение. Температурный коэффициент реакции определяют, пользуясь правилом Вант-Гоффа:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}; \lg \frac{k_{458\text{K}}}{k_{413\text{K}}} = \frac{458 - 413}{10} \lg \gamma;$$

$$\lg \frac{9,2 \cdot 10^{-3}}{5,5 \cdot 10^{-4}} = 4,5 \lg \gamma; \lg 16,7 = 4,5 \lg \gamma;$$

$$\lg \gamma = \frac{\lg 16,7}{4,5} = \frac{1,2227}{4,5} = 0,2717; \gamma = 1,865.$$

Температурный коэффициент этой реакции равен 1,87.

Пример 4. Вычисление энергии активации химической реакции и предэкспоненциального множителя.

1. Рассчитайте энергию активации химической реакции и предэкспоненциальный множитель, если константы скорости реакции при 273 и 280 К соответственно равны $4,04 \cdot 10^{-5}$ и $7,72 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

Решение. Энергия активации — минимальная избыточная энергия (по сравнению со значением средней энергии реагирующих молекул), которой должны обладать молекулы, чтобы реакция стала возможной. Такие молекулы называются *активными*. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2},$$

где E — энергия активации химической реакции; R — универсальная газовая постоянная.

Интегрируя уравнение Аррениуса в пределах от T_1 до T_2 , получим

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где k_{T_1} и k_{T_2} — константы скорости химической реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Если известны константы скорости реакции при двух температурах, то можно рассчитать энергию активации химической реакции:

$$E = \frac{R \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} T_1 T_2}{T_2 - T_1},$$

затем вычислить константу скорости реакции при любой температуре:

$$\begin{aligned} T_1 &= 273\text{K} & k_{T_1} &= 4,04 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}; \\ T_2 &= 280\text{K} & k_{T_2} &= 7,72 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}; \\ R &= 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}; \end{aligned}$$

$$E = \frac{8,314 \ln \frac{7,72}{4,04} 273 \cdot 280}{280 - 273} = 58740 \text{ Дж/моль} = 58,74 \text{ кДж/моль}.$$

При неопределенном интегрировании уравнения Аррениуса получим

$$k = B e^{-E/(RT)},$$

где B — постоянная, называемая предэкспоненциальным множителем.

Предэкспоненциальный множитель можно рассчитать по значению константы скорости реакции при любой из двух температур, его выражают в тех же единицах, что и константу скорости химической реакции:

$$\begin{aligned} B &= k e^{E/(RT)}; \\ T &= 273\text{K} & k &= 4,04 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}; \\ B &= 4,04 \cdot 10^{-5} e^{\frac{58740}{8,314 \cdot 273}} = 7,012 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}. \end{aligned}$$

II. При исследовании кинетики некоторой химической реакции были получены следующие данные:

$T, \text{ K}$	293	303	313	323
$k, \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч})$	0,115	0,258	0,532	1,024

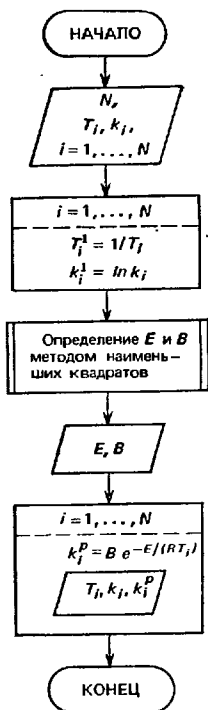


Рис. 13

Вычислить энергию активации химической реакции и предэкспоненциальный множитель.

Решение. Если известны константы скорости химической реакции при нескольких температурах, то методом наименьших квадратов определяют коэффициенты уравнения

$$\ln k = \ln B - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

и затем вычисляют энергию активации и предэкспоненциальный множитель. Расчетное значение константы скорости реакции при температуре T определяют по формуле

$$k_p = B e^{-E/(RT)}$$

Блок-схема алгоритма определения энергии активации химической реакции и предэкспоненциального множителя по значениям константы скорости реакции при нескольких температурах представлена на рис. 13.

Программа, соответствующая блок-схеме, изображенной на рис. 13, состоит из главной программы и подпрограммы MNKAB (см. § 2). Текст главной программы приведен ниже.

```

DIMENSION T(10),T1(10),RC(10),RC1(10),RCR(10)
READ(1,1)N
1 FORMAT(12)
DO 3 I=1,N
  READ(1,2)/T(I),RC(I)
2 FORMAT(F6.1,F9.4)
  T1(I)=1./T(I)
3 RC1(I)=ALOG(RC(I))
  CALL MNKAB(N,T1,RC1,EA,B,RCR)
  EA=-EA*0.008314
  B=EXP(B)
  CALL LINE
  WRITE(5,4) EA
4 FORMAT(10X,'I',7X,
  *'ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАК-
  *ЦИИ',8X,'I')
  
```

```

*10X,'I',16X,'E=' ,F8.3,'КДЖ/МОЛЬ',16X,'I')
CALL LINE
WRITE (5,5)B
5 FORMAT (10X,'I',10X,
*'ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫЙ    МНОЖИТЕЛЬ',
11X,'I'/
*10X,'I',19X,'B=' ,E11.4,19X,'I')
CALL LINE
WRITE (5,6)
6 FORMAT (10X,'I','ТЕМПЕРАТУРА','I',X,
*'ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАК
*ЦИИ',
*2X,'I'/10X,'I', 5X,'K',6X,'I',
*'ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ','I',5X,
*'РАСЧЕТНЫЕ',4X,'I')
CALL LINE
DO 8 I=1,N
RCR (I)=EXP (RCR (I))
WRITE (5,7)T (I),RC (I),RCR (I)
7 FORMAT (10X,'I',3X,F5.1,4X,'I',5X,F7.3,7X,'I',
*5X,F7.3,6X,'I')
CALL LINE
END

```

Исходные данные для расчета: N — число пар экспериментальных значений температуры и константы скорости реакции (1-я строка файла исходных данных), элементы массивов T , RC с номерами от 1 до N — температуры (К) и соответствующие значения константы скорости реакции [строки файла исходных данных с номерами от 2 до $(N+1)$]. Число пар экспериментальных значений температуры и константы скорости реакции не должно превышать 10.

Файл исходных данных для рассматриваемого примера:

```

┌4
┌┌293┌┌┌┌┌0.115┌
┌┌303┌┌┌┌┌0.258┌
┌┌313┌┌┌┌┌0.532┌
┌┌323┌┌┌┌┌1.024┌

```

Файл результатов расчета:

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ					
E = 57,336 КДЖ/МОЛЬ					
ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫЙ МНОЖИТЕЛЬ					
V = 0,1946E 10					
ТЕМПЕРАТУРА	ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ				
К	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ		РАСЧЕТНЫЕ		
293,0	0,115	0,117			
303,0	0,258	0,254			
313,0	0,532	0,525			
323,0	1,024	1,039			

Константа скорости химической реакции и предэкспоненциальный множитель имеют размерность $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч})$.

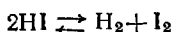
Запись $V = 0,1946E10$ означает, что $V = 0,1946 \times 10^{10} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч}) = 1,946 \cdot 10^9 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч})$.

323. Две реакции при 283 К протекают с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой и второй реакций равны соответственно 2,5 и 3,0. Как будут относиться скорости реакций, если первую из них провести при 350 К, а вторую — при 330 К?

324. Вычислите, при какой температуре реакция закончится за 45 мин, если при 293 К на это требуется 3 ч. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3,2.

325. На сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 90 раз? Температурный коэффициент равен 2,7.

326. Температурный коэффициент скорости реакции разложения иодоводорода



равен 2. Вычислите константу скорости этой реакции при 684 К, если при 629 К константа скорости равна $8,9 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

327. Константа скорости некоторой реакции при 273 и 298 К равна соответственно 1,17 и 6,56 л·моль⁻¹·мин⁻¹. Найдите температурный коэффициент скорости реакции.

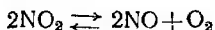
328. Во сколько раз увеличится скорость растворения железа в 5 %-ной HCl при повышении температуры на 32°, если температурный коэффициент скорости растворения равен 2,8?

329. При 393 К реакция заканчивается за 18 мин. Через сколько времени эта реакция закончится при 453 К, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

330. Определите температурный коэффициент скорости реакции, если при понижении температуры на 45° реакция замедлилась в 25 раз.

331. Константы скорости реакции первого порядка при 288 и 325 К соответственно равны $2 \cdot 10^{-2}$ и $0,38 \text{ с}^{-1}$. Каковы температурный коэффициент скорости этой реакции и константа скорости этой реакции при температуре 303 К?

332. Вычислите энергию активации реакции разложения диоксида азота



если константы скорости этой реакции при 600 и 640 К соответственно равны 83,9 и 407,0 л·моль⁻¹·с⁻¹.

333. Константы скорости реакции первого порядка при 303 и 308 К соответственно равны $2,2 \cdot 10^{-3}$ и $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Рассчитайте энергию активации этой реакции и время, в течение которого эта реакция завершится на 75 % при 308 К.

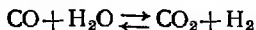
334. Энергия активации реакции разложения



равна 103,5 кДж/моль. Константа скорости этой реакции при 298 К равна $2,03 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Вычислите константу скорости этой реакции при 288 К.

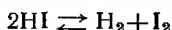
335. Константы скорости реакции омыления пропилового эфира уксусной кислоты щелочью при 283 и 293 К соответственно равны 2,15 и 4,23 л·моль⁻¹·мин⁻¹. Найдите энергию активации этой реакции.

336. Вычислите энергию активации и константу скорости реакции



при 303 К, если константы скорости этой реакции при 288 и 313 К соответственно равны $3,1 \cdot 10^{-4}$ и $8,15 \cdot 10^{-3} \text{ л} \times \times \text{ моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

337. Энергия активации реакции



равна 186,4 кДж/моль. Рассчитайте константу скорости этой реакции при 700 К, если $K_{456\text{К}} = 0,942 \cdot 10^{-8} \text{ л} \times \times \text{ моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

§ 21. АДСОРБЦИЯ И КАТАЛИЗ

Пример 1. Определение количества вещества, поглощаемого адсорбентом.

Активная площадь поверхности активированного древесного угля достигает 1000 м^2 на 10^{-3} кг угля. Сколько молекул фосгена поглотится $0,25 \text{ м}^2$ площади поверхности угля, если 10^{-3} кг угля может адсорбировать $0,440 \text{ л}$ фосгена?

Решение. Определяют число молекул, содержащихся в $0,440 \text{ л}$ фосгена. Моль любого газа (н. у.) занимает объем, равный $22,4 \text{ л}$, и содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул:

$$\begin{array}{l} 22,4 \text{ л газа} - 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул} \\ 0,44 \text{ » } \text{ » } \quad \quad \quad x \quad \quad \quad \text{»} \\ x = \frac{0,44 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22,4} = 0,118 \cdot 10^{23} \text{ молекул.} \end{array}$$

Следовательно, 10^{-3} кг угля, т. е. 1000 м^2 его площади поверхности, поглощают $0,118 \cdot 10^{23}$ молекул фосгена. Затем определяют число молекул, поглощаемое $0,25 \text{ м}^2$ площади поверхности угля:

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ м}^2 \text{ угля} - 0,118 \cdot 10^{23} \text{ молекул} \\ 0,25 \text{ » } \text{ » } \quad \quad \quad y \quad \quad \quad \text{»} \\ y = \frac{0,25 \cdot 0,118 \cdot 10^{23}}{1000} = 3 \cdot 10^{18} \text{ молекул.} \end{array}$$

$0,25 \text{ м}^2$ площади поверхности угля поглотит $3 \cdot 10^{18}$ молекул фосгена.

Пример 2. Вычисление теплоты адсорбции.

Теплотой адсорбции называют количество теплоты, выделяемое при поглощении 1 моль вещества поверхностью адсорбента. При поглощении мелкоизмельченным железом $42,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ аммиака выделяется $177,8 \text{ кДж}$ теплоты. Рассчитайте теплоту адсорбции на мелкоизмельченном железе.

Решение. $M_{\text{NH}_3} = 17 \text{ г/моль}$. Для определения теплоты адсорбции составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{при поглощении } 42,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг } \text{NH}_3 - 177,8 \text{ кДж} \\ \text{» } \quad \quad \quad \text{» } \quad \quad \quad 17 \cdot 10^{-3} \text{ » } \text{NH}_3 - x \quad \quad \quad \text{»} \\ x = \frac{17 \cdot 10^{-3} \cdot 177,8}{42,5 \cdot 10^{-3}} = 71,1 \text{ кДж.} \end{array}$$

Теплота адсорбции NH_3 на мелкоизмельченном железе равна $71,1 \text{ кДж/моль}$.

Пример 3. Определение активности катализатора.

Промышленная установка, работающая на ванадиевом катализаторе (V_2O_5), производит в сутки $30\,000 \text{ кг}$ моногидрата H_2SO_4 .

Объем катализатора в установке $0,7 \text{ м}^3$. Подсчитайте активность катализатора.

Р е ш е н и е. Мерой активности катализатора является изменение скорости химической реакции в результате введения в систему катализатора. Количественно активность катализатора оценивается производительностью катализатора (A_K). Под производительностью катализатора подразумевают количество вещества, получающееся в единицу времени с единицы площади поверхности (S_K), массы (m_K) или объема (V_K) катализатора. Производительность катализатора (A_K) равна

$$A_K = \frac{m}{\tau V_K},$$

где m — масса получаемого вещества; τ — время протекания процесса.

Для определения производительности катализатора выразим время τ в часах:

$$A_K = \frac{30\,000}{24 \cdot 0,7} = 1785,7 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч}).$$

Таким образом, активность ванадиевого катализатора при получении моногидрата H_2SO_4 равна $1785,7 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$.

338. Активная площадь поверхности активированного древесного угля достигает 1000 м^2 на 1 г угля. Рассчитайте массу фосгена, которая должна поглотиться $0,10 \text{ м}^2$ площади поверхности угля, если 1 г угля адсорбирует $0,440 \text{ л}$ фосгена.

339. Один грамм силикагеля имеет активную площадь поверхности, равную 465 м^2 . Сколько молекул брома поглощается 1 м^2 площади поверхности адсорбента, если 10 г силикагеля могут адсорбировать $5 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$ брома?

340. Площадь поверхности 10^{-6} м^3 активированного угля равна 1600 м^2 . Какой объем аммиака могут адсорбировать $25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ активированного угля, если принять, что вся поверхность полностью покрыта мономолекулярным слоем аммиака? Условно можно считать, что поперечное сечение молекулы NH_3 представляет собой квадрат с длиной стороны $2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ и что при полном заполнении поверхности соседние молекулы касаются друг друга.

341. Теплота адсорбции аммиака на мелко раздробленной меди равна $29,3 \text{ кДж}/\text{моль}$. Какой объем аммиака поглотился медью, если при этом выделилось $158,6 \text{ кДж}$ теплоты?

342. Активная площадь поверхности активированного угля достигает 1000 м^2 на 1 г угля. Сколько молекул фосгена поглощается 5 м^2 площади поверхности угля, если адсорбционная способность угля составляет для фосгена СОСl_2 $0,440 \text{ л}$ газа на 1 г угля?

343. При адсорбции аммиака мелко раздробленным никелем выделяется 46 кДж/моль теплоты. Сколько теплоты выделяется, если никелем поглотится 2,8 л аммиака?

344. При адсорбции 2,8 г кислорода активированным углем при 68 К выделяется 1,36 кДж теплоты. Вычислите теплоту адсорбции кислорода на угле.

345. При окислении NH_3 на платиновом катализаторе было получено в течение суток 1440 кг HNO_3 . Для окисления было использовано 0,064 кг катализатора. Рассчитайте активность катализатора.

346. За 12 ч было синтезировано 45 000 кг NH_3 . Объем использованного катализатора 1,2 м³. Определите производительность катализатора.

347. Найдите объем катализатора для синтеза NH_3 , если производительность установки 5000 м³ аммиака в час. Производительность используемого катализатора 2000 кг/(м³·ч).

§ 22. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Пример 1. Вычисление константы равновесия реакции по равновесным концентрациям реагирующих веществ и определение их исходных концентраций.

При синтезе аммиака $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ равновесие установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $c_{\text{N}_2} = 2,5$; $c_{\text{H}_2} = 1,8$; $c_{\text{NH}_3} = 3,6$. Рассчитайте константу равновесия этой реакции и исходные концентрации азота и водорода.

Решение. Определяем константу равновесия K_c этой реакции:

$$K_c = \frac{c_{\text{NH}_3}^2}{c_{\text{N}_2} c_{\text{H}_2}^3} = \frac{(3,6)^2}{2,5 (1,8)^3} = 0,89.$$

Исходные концентрации азота и водорода находим на основе уравнения реакции. На образование 2 моль NH_3 расходуется 1 моль азота, а на образование 3,6 моль аммиака потребовалось $3,6/2 = 1,8$ моль азота. Учитывая равновесную концентрацию азота, находим его первоначальную концентрацию:

$$c_{\text{исх N}_2} = 2,5 + 1,8 = 4,3 \text{ моль/л.}$$

На образование 2 моль NH_3 необходимо израсходовать 3 моль водорода, а для получения 3,6 моль аммиака требуется $3 \cdot 3,6/2 = 5,4$ моль; $c_{\text{исх H}_2} = 1,8 + 5,4 = 7,2$ моль/л.

Таким образом, реакция началась при концентрациях (моль/л): $c_{\text{N}_2} = 4,3$; $c_{\text{H}_2} = 7,2$.

Пример 2. Вычисление константы равновесия реакции по парциальным давлениям реагирующих веществ.

Объемный состав реакционной смеси в момент равновесия для реакции $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$ был следующий: 88,72 % CO_2 ; 7,52 % CO ;

3,76 % O₂. Найдите K_p и K_c для этой реакции, если общее давление в системе при данной температуре (2273 К) равно $1,0133 \cdot 10^5$ Па.

Решение. Для реакций, протекающих между газами, при вычислении константы равновесия удобно пользоваться парциальными давлениями реагирующих веществ. Константу равновесия K_p вычисляют через парциальные давления:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2}.$$

Определив парциальные давления реагирующих веществ:

$$p_{\text{CO}_2} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,8872 = 0,8990 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$p_{\text{CO}} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,0752 = 0,0762 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$p_{\text{O}_2} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,0376 = 0,0381 \cdot 10^5 \text{ Па},$$

получают

$$K_p = \frac{(0,0762 \cdot 10^5)^2 \cdot 0,0381 \cdot 10^5}{(0,8990 \cdot 10^5)^2} = 27,35 \text{ Па}.$$

На основании уравнения состояния идеального газа Менделеева — Клапейрона

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n},$$

где Δn — разность между числом молей газообразных веществ после и до реакции: $\Delta n = \sum n_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}}$; $\Delta n = 3 - 2 = 1$; $R = 8,3144 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$; $T = 2273 \text{ К}$;

$$K_c = \frac{27,35}{8,3144 \cdot 2273} = 1,44 \cdot 10^{-3}.$$

Пример 3. Вычисление равновесных концентраций реагирующих веществ.

Реакция протекает по уравнению $A + B \rightleftharpoons 2C$. Определите равновесные концентрации реагирующих веществ, если исходные концентрации веществ А и В соответственно равны 0,5 и 0,7 моль/л, а константа равновесия реакции $K_c = 50$.

Решение. К моменту равновесия концентрации веществ А и В понизятся, а концентрация вещества С увеличится. На каждый моль веществ А и В образуется 2 моль вещества С; поэтому, если понижение концентрации веществ А и В обозначить через x моль, то увеличение концентрации вещества С будет равно $2x$ моль.

Равновесные концентрации реагирующих веществ будут: $c_A = (0,5 - x)$ моль/л; $c_B = (0,7 - x)$ моль/л; $c_C = 2x$ моль/л.

$$K_c = \frac{c_C^2}{c_A c_B} = \frac{4x^2}{(0,5 - x)(0,7 - x)} = \frac{4x^2}{0,35 - 1,2x + x^2} = 50;$$

$$50 = \frac{4x^2}{0,35 - 1,2x + x^2}; \quad 46x^2 - 60x + 17,5 = 0.$$

Решая это уравнение, получаем: $x_1 = 0,86$; $x_2 = 0,44$. По условию задачи справедливо значение x_2 . Отсюда равновесные концентрации реагирующих веществ равны: $c_A = 0,5 - 0,44 = 0,06$ моль/л; $c_B = 0,7 - 0,44 = 0,26$ моль/л; $c_C = 0,44 \cdot 2 = 0,88$ моль/л.

Пример 4. Определение изменения энергии Гиббса ΔG° реакции по значению константы равновесия K_p .

Рассчитайте энергию Гиббса и определите, возможна ли реакция $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ при 700 К, если константа равновесия реакции при этой температуре равна $K_p = 1,0685 \cdot 10^{-4}$. Парциальное давление всех реагирующих веществ одинаково и равно 101 325 Па.

Решение. Взаимосвязь ΔG^0 и K_p реакции $\text{A} + \text{B} = \text{C} + \text{D}$ дается уравнением изотермы

$$\Delta G^0 = 2,303RT \left(\lg \frac{p_C p_D}{p_A p_B} - \lg K_p \right).$$

Для данного процесса:

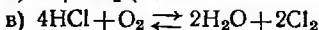
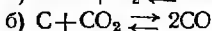
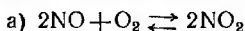
$$\begin{aligned} \Delta G_{700}^0 &= 2,303 \cdot 8,3144 \cdot 700 \left(\lg \frac{101325}{101325 \cdot 101325} - \lg 1,0685 \cdot 10^{-4} \right) = \\ &= 13403,65 \left(\lg \frac{1}{101325} - \lg 1,0685 \cdot 10^{-4} \right) = -13862 \text{ Дж} = -13,9 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Так как $\Delta G^0 < 0$, то реакция $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ при 700 К возможна.

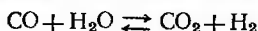
Для стандартных условий это соотношение примет вид:

$$\Delta G^0 = \Delta n RT \ln 1,0133 \cdot 10^5 - RT \ln p.$$

348. Напишите выражения констант равновесия следующих обратимых химических реакций:

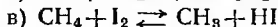
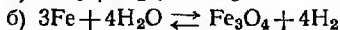
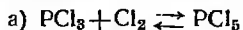


349. Исходные концентрации оксида углерода и паров воды соответственно равны 0,08 моль/л. Вычислите равновесные концентрации CO , H_2O , H_2 в системе

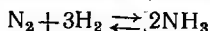


если равновесная концентрация CO_2 оказалась равной 0,05 моль/л. Рассчитайте константу равновесия реакции.

350. Составьте выражения констант равновесия для следующих процессов:

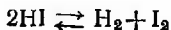


351. Константа равновесия реакции



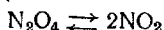
$K_c = 0,1$ при 673 К. Равновесные концентрации (моль/л): $c_{\text{H}_2} = 0,6$ и $c_{\text{NH}_3} = 0,18$. Вычислите начальную и равновесную концентрации азота.

352. Определите равновесную концентрацию водорода в реакции:



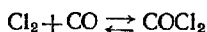
если исходная концентрация HI составляет 0,55 моль/л, а константа равновесия $K_c=0,12$.

353. При некоторой температуре константа равновесия термической диссоциации



$K_c=0,26$. Равновесная концентрация NO_2 равна 0,28 моль/л. Вычислите равновесную и первоначальную концентрации N_2O_4 . Какая массовая доля в % этого вещества продиссоциировала к моменту установления равновесия?

354. При синтезе фосгена имеет место равновесие реакции



Определите исходные концентрации хлора и оксида углерода, если равновесные концентрации равны (моль/л): $c_{\text{Cl}_2}=2,5$; $c_{\text{CO}}=1,8$; $c_{\text{COCl}_2}=3,2$.

355. При 713 К константа равновесия диссоциации HI равна

$$K_c = \frac{c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}}{c_{\text{HI}}^2} = \frac{1}{64}.$$

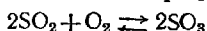
Найдите количество вещества H_2 , I_2 и HI в состоянии равновесия, если вначале было взято 2 моль HI. Объем сосуда, в котором происходит реакция, равен 5 л.

356. В состоянии равновесия системы



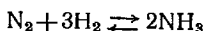
реакционная смесь имела объемный состав: 22 % CO_2 , 41 % H_2 , 17 % CO, 20 % H_2O . Вычислите K_p и K_c для этой реакции при 1900 К и давлении 98 501 Па.

357. Константа равновесия K_p реакции



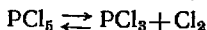
при 950 К равна $1,062 \cdot 10^{-2}$. Вычислите K_c для этой реакции.

358. Реакция синтеза аммиака



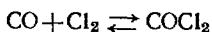
протекает при 723 К. Константа равновесия при этой температуре равна $K_p=5,34 \cdot 10^{-8}$. Определите парциальное давление аммиака, если парциальное давление азота и водорода соответственно равно 65 717 и 20 380 Па.

359. Рассчитайте K_p и K_c для реакции



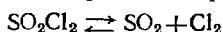
при 500 К, если к моменту равновесия продиссоциировало 54 % PCl_5 , а исходная концентрация PCl_5 была равна 1 моль/л.

360. При 873 К константа равновесия K_c реакции



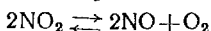
равна 12,12. Вычислите K_p реакции при этой температуре.

361. При нагревании протекает реакция



При некоторой температуре из 1 моль SO_2Cl_2 , находящегося в закрытом сосуде емкостью 20 л, разлагается 0,5 моль. Определите константу равновесия при этой температуре.

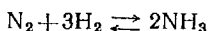
362. При нагревании диоксида азота в закрытом сосуде до некоторой температуры равновесие реакции



установилось при концентрации диоксида азота, равной 0,8 моль/л, оксида азота — 2,2 моль/л, кислорода — 1,1 моль/л. Вычислите константу равновесия реакции для этой температуры и исходную концентрацию диоксида азота.

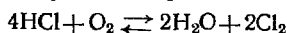
363. Реакция протекает по уравнению $2\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$. Исходная концентрация вещества А равна 0,2 моль/л. Константа равновесия реакции $K_c=0,5$. Вычислите равновесные концентрации реагирующих веществ.

364. ΔG_{298}° образования NH_3 равна $-16,64$ кДж/моль. Вычислите K_p реакции



для данной температуры.

365. Определите, будет ли при 525 К протекать реакция

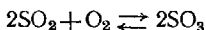


если $K_p=4,84 \cdot 10^{-8}$, а парциальные давления реагирующих веществ следующие: $p_{\text{HCl}}=p_{\text{O}_2}=10^6$ Па; $p_{\text{H}_2\text{O}}=p_{\text{Cl}_2}=10^4$ Па.

366. Вычислите K_p реакции $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NOCl}$ при 298 К по следующим данным:

Вещество	NO	Cl ₂	NOCl
ΔH_{298}° , кДж/моль	90,37	0	53,55
S_{298}° , Дж/(моль·К)	210,62	223,0	263,6

367. Определите, может ли при 900 К протекать реакция



если $K_p=2,043 \cdot 10^{-2}$, а исходные парциальные давления реагирующих веществ равны: $p_{\text{SO}_2}=3 \cdot 10^{-4}$ Па; $p_{\text{O}_2}=10^{-4}$ Па; $p_{\text{SO}_3}=1,5 \cdot 10^{-4}$ Па.

§ 23. СДВИГ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Пример 1. Влияние изменения концентрации реагирующих веществ на смещение равновесия.

Реакция протекает по уравнению $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$. В каком направлении сместится химическое равновесие, если концентрацию всех реагирующих веществ увеличить в 2 раза?

Решение. Первоначальные скорости прямой и обратной реакций были следующие:

$$v_{\text{прям}} = K_1 c_{\text{HCl}}^4 c_{\text{O}_2}; \quad v_{\text{обр}} = K_2 c_{\text{H}_2\text{O}}^2 c_{\text{Cl}_2}^2.$$

После увеличения концентраций скорость прямой реакции была

$$v_{\text{прям}} = K_1 (2c_{\text{HCl}})^4 (2c_{\text{O}_2}) = 2^5 K_1 c_{\text{HCl}}^4 c_{\text{O}_2} = 32 K_1 c_{\text{HCl}}^4 c_{\text{O}_2},$$

т. е. возросла в 32 раза; а скорость обратной реакции

$$v_{\text{обр}} = K_2 (2c_{\text{H}_2\text{O}})^2 (2c_{\text{Cl}_2})^2 = 2^4 K_2 c_{\text{H}_2\text{O}}^2 c_{\text{Cl}_2}^2 = 16 K_2 c_{\text{H}_2\text{O}}^2 c_{\text{Cl}_2}^2,$$

т. е. возросла в 16 раз. Следовательно, равновесие сместится в сторону прямой реакции.

Пример 2. Влияние изменения температуры на смещение химического равновесия.

В какую сторону сместится химическое равновесие реакции: $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A} + \text{B}$, если повысить температуру на 30° ? Температурные коэффициенты прямой и обратной реакций соответственно равны 2 и 3.

Решение. При повышении температуры на 30° скорость прямой реакции возрастет в $\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma_{\text{прям}}^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 2^3 = 8$ раз, а ско-

рость обратной реакции в $\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma_{\text{обр}}^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 3^3 = 27$ раз.

Таким образом, равновесие этой реакции при повышении температуры смещается в сторону образования вещества АВ, так как скорость обратной реакции возрастает в 27 раз, а прямой — в 8 раз.

Пример 3. Влияние изменения давления на смещение химического равновесия.

Равновесие реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $c_{\text{NO}} = 0,5$; $c_{\text{O}_2} = 0,7$; $c_{\text{NO}_2} = 2,1$.

Как изменятся скорости прямой и обратной реакций, если в системе уменьшить общее давление в 2 раза? Произойдет ли при этом смещение равновесия реакции?

Решение. До уменьшения давления в системе выражения для скоростей прямой и обратной реакций будут

$$v_{\text{прям}} = K_1 c_{\text{NO}}^2 c_{\text{O}_2} = K_1 (0,5)^2 \cdot 0,7 = 0,175 K_1;$$

$$v_{\text{обр}} = K_2 c_{\text{NO}_2}^2 = K_2 (2,1)^2 = 4,41 K_2.$$

При уменьшении давления в 2 раза концентрация всех реагирующих веществ уменьшается в 2 раза, так как общий объем системы увеличивается в 2 раза. Тогда

$$v'_{\text{прям}} = K_1 (0,5/2)^2 (0,7/2) = 0,0219 K_1; \quad v'_{\text{обр}} = K_2 (2,1/2)^2 = 1,1015 K_2.$$

В результате уменьшения давления скорости прямой и обратной реакций уменьшились:

$$v_{\text{прям}}/v'_{\text{прям}} = 0,175K_1/0,0219K_1 = 8; \quad v_{\text{обр}}/v'_{\text{обр}} = 4,41K_2/1,1025K_2 = 4.$$

Таким образом, скорость обратной реакции будет в 2 раза больше, чем прямой. Смещение равновесия произойдет справа налево, т. е. в сторону разложения NO_2 .

Пример 4. Вычисление равновесных концентраций реагирующих веществ после смещения равновесия

Химическое равновесие реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $c_{\text{CO}_2} = 7$, $c_{\text{H}_2} = 5$, $c_{\text{CO}} = 10$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 14$. Равновесие системы было нарушено из-за уменьшения концентрации H_2O до 11 моль/л. Вычислите, какими стали новые равновесные концентрации реагирующих веществ после сдвига равновесия.

Решение. Из условия задачи видно, что при уменьшении концентрации H_2O равновесие системы сместилось в сторону прямой реакции. Смещение равновесия системы вызвало уменьшение концентраций CO_2 и H_2 и увеличение концентраций CO и H_2O . Все вещества в данной реакции реагируют в одинаковом соотношении, поэтому изменение концентраций всех реагирующих веществ обозначим через x моль/л.

После смещения равновесия новые равновесные концентрации реагирующих веществ стали, моль/л: $c_{\text{CO}_2} = 7 - x$; $c_{\text{H}_2} = 5 - x$; $c_{\text{CO}} = 10 + x$; $c_{\text{H}_2\text{O}} = 11 + x$.

Константа равновесия данной реакции равна

$$K_c = \frac{c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{CO}_2} c_{\text{H}_2}} = \frac{10 \cdot 14}{7 \cdot 5} = 4,0.$$

Используя значение K_c , получаем:

$$4 = \frac{(10+x)(11+x)}{(7-x)(5-x)}; \quad 140 - 48x + x^2 = 110 + 21x + x^2;$$

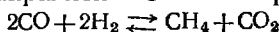
$$30 - 69x + 3x^2 = 0; \quad x^2 - 23x + 10 = 0; \quad x_{1,2} = 11,5 \pm \sqrt{(11,5)^2 - 10}.$$

Первое значение x отбрасываем, так как уменьшение концентраций CO_2 и H_2 не может быть большим, чем исходные концентрации этих веществ. Искомое значение: $x = 0,44$ моль/л.

После смещения равновесия новые равновесные концентрации реагирующих веществ стали следующие (моль/л):

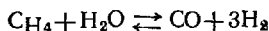
$$\begin{aligned} c_{\text{CO}_2} &= 7 - 0,44 = 6,56; & c_{\text{H}_2} &= 5 - 0,44 = 4,56; \\ c_{\text{CO}} &= 10 + 0,44 = 10,44; & c_{\text{H}_2\text{O}} &= 11 + 0,44 = 11,44. \end{aligned}$$

368. В каком направлении сместится равновесие реакции



если концентрации всех реагирующих веществ уменьшить в 3 раза?

369. В каком направлении будет смещаться равновесие реакции

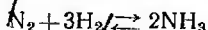


при уменьшении объема в 3 раза?

370. Реакция протекает по уравнению: $4A + B \rightarrow 2C + 2D + Q$. В какую сторону сместится равновесие этой реакции, если давление увеличить в 3 раза и одновременно повысить температуру на 20° ? Температурные коэффициенты прямой и обратной реакций соответственно равны 2,9 и 3,7.

371. Сместится ли равновесие обратимой реакции: $A + B \rightleftharpoons 2AB - Q$ при понижении давления в 2 раза и одновременном понижении температуры на 25° , если температурный коэффициент прямой и обратной реакций соответственно равен 3,0 и 2,1?

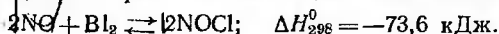
372. При состоянии равновесия системы



концентрации участвующих веществ были (моль/л): $c_{N_2} = 0,3$; $c_{H_2} = 0,9$; $c_{NH_3} = 0,4$. Рассчитайте, как изменятся скорости прямой и обратной реакций, если давление увеличить в 5 раз. В каком направлении сместится равновесие?

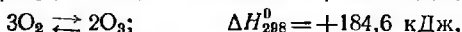
373. В какую сторону сместится равновесие реакции: $2A \rightarrow 2C + D + Q$, если увеличить давление в системе в 2 раза и одновременно понизить температуру на 30° , причем температурный коэффициент прямой и обратной реакций равен соответственно 2,7 и 3,3?

374. Реакция протекает с выделением теплоты:

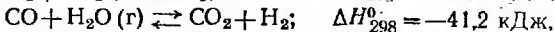


В сторону какой реакции сместится равновесие, если общее давление в системе понизить в 4 раза и одновременно повысить температуру на 40° (температурные коэффициенты прямой и обратной реакций соответственно равны 2 и 5).

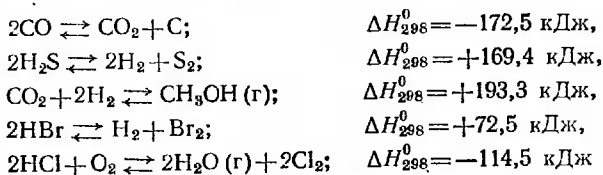
375. В каком направлении будет смещаться равновесие с повышением температуры и давления для следующих обратимых реакций:



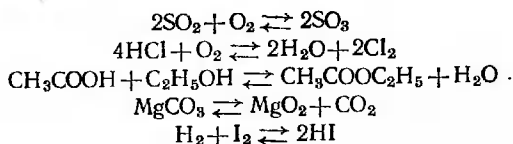
376. Как повлияет понижение температуры и давления на равновесие следующих обратимых реакций:



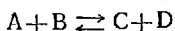
377. Как повлияет изменение давления и температуры на равновесие следующих обратимых реакций:



378. В каких из нижеприведенных обратимых реакций изменение давления не вызовет нарушения равновесия:



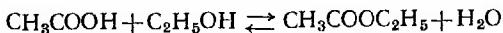
379. Химическое равновесие реакции



установилось при следующих концентрациях веществ (моль/л): $c_A = 18,0$; $c_B = 16,0$; $c_C = 12,0$; $c_D = 24,0$. Концентрацию вещества С понизили на 12 моль/л, в результате чего сместилось равновесие системы. Определите новые равновесные концентрации реагирующих веществ.

380. Химическое равновесие реакции $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$ установилось при концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $c_{\text{COCl}_2} = 10$; $c_{\text{CO}} = 2$; $c_{\text{Cl}_2} = 4$. В равновесную систему добавили хлор в количестве 4 моль/л. Определите новые равновесные концентрации реагирующих веществ после смещения равновесия.

381. Равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции



равны (моль/л): $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,02$; $c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,32$; $c_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} = 0,08$; $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0,08$. Какими стали равновесные концентрации после смещения равновесия вследствие увеличения концентрации $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в 4 раза?

РАЗДЕЛ 6

КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РАСТВОРЕНИЯ

§ 24. КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ И СПОСОБЫ ИХ ВЫРАЖЕНИЯ

Пример 1. Массовая доля растворенного вещества.

Определите массовую долю (%) хлорида калия в растворе, содержащем 0,053 кг KCl в 0,5 л раствора, плотность которого 1063 кг/м³.

Решение. Массовая доля ω показывает, сколько единиц массы растворенного вещества содержится в 100 единицах массы раствора. Массовая доля — безразмерная величина, ее выражают в долях единицы или процентах:

$$\omega = 100 \frac{m_1}{m},$$

где ω — массовая доля (%) растворенного вещества; m_1 — масса растворенного вещества, г; m — масса раствора, г.

Масса раствора равна произведению объема раствора V на его плотность ρ

$$m = \rho V, \text{ тогда } \omega = \frac{m_1}{\rho V} 100 \%.$$

Массовая доля хлорида калия в растворе равна:

$$\omega = \frac{0,053 \cdot 100}{1063 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}} = \sim 10\%.$$

$$c(X) = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$$

Пример 2. Молярная концентрация раствора.

Какова масса NaOH, содержащегося в 0,2 л раствора, если молярная концентрация раствора 0,2 моль/л?

Решение. Молярная концентрация (молярность) раствора показывает количество растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора.

Молярную концентрацию (моль/л) выражают формулой

$$c(X) = m_1 / (MV),$$

где m_1 — масса растворенного вещества, г; M — молярная масса растворенного вещества, г/моль; V — объем раствора, л.
 $M(\text{NaOH}) = 40$ г/моль. Масса NaOH, содержащегося в растворе, равна

$$m_1 = MV = 0,2 \cdot 40 \cdot 0,2 = 1,6 \text{ г.}$$

Пример 3. Молярная концентрация эквивалента.

Определите молярную концентрацию эквивалента хлорида железа (III), если в 0,3 л раствора содержится 32,44 г FeCl₃.

Решение. Молярная концентрация эквивалента (нормальность раствора) показывает число молярных масс эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора (моль/л):

$$c[(1/z)X] = \frac{m_1}{M(1/zX)V},$$

где m_1 — масса растворенного вещества, г; $M(1/zX)$ — молярная масса эквивалента растворенного вещества, г/моль; V — объем раствора, л.

Молярная масса эквивалента FeCl_3 равна

$$M(1/3\text{FeCl}_3) = \frac{M(\text{FeCl}_3)}{3} = \frac{162,206}{3} = 54,07 \text{ г/моль.}$$

Молярная концентрация эквивалента раствора FeCl_3 равна

$$c(1/3\text{FeCl}_3) = \frac{32,44}{54 \cdot 0,7 \cdot 0,3} = 2 \text{ моль/л.}$$

Пример 4. Моляльность раствора.

В какой массе эфира надо растворить 3,04 г анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, чтобы получить раствор, моляльность которого равна 0,3 моль/кг.

Решение. Моляльность раствора X (моль/кг) показывает количество растворенного вещества, находящееся в 1 кг растворителя:

$$b(X) = \frac{n(X)}{m},$$

где m — масса растворителя, кг; $n(X)$ — количество растворенного вещества, моль. $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 93,13 \text{ г/моль.}$

Масса растворителя (эфира) равна:

$$m = \frac{n(X)}{b(X/\text{H}_2\text{O})}; \quad n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)}{M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)}.$$

$$\text{Тогда } m = \frac{3,04}{93,13 \cdot 0,3} = 0,109 \text{ кг.}$$

Пример 5. Титр раствора (Т). Определите титр 0,01 н. КОН.

Решение. Титр раствора показывает массу (г) растворенного вещества, содержащегося в 1 мл раствора. В 1 л 0,01 н. КОН содержится 0,561 г КОН. Титр этого раствора равен:

$$T = 0,561/1000 = 0,000561 \text{ г/мл.}$$

Пример 6. Молярная доля растворенного вещества и растворителя в растворе.

Рассчитайте молярные доли глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и воды в растворе с массовой долей глюкозы 36 %.

Решение. Молярная доля χ_i вещества в растворе равна отношению количества данного вещества n_i к общему количеству всех веществ, содержащихся в растворе:

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i},$$

где $\sum_{i=1}^n n_i$ — количество всех веществ, содержащихся в растворе.

В 100 г раствора с массовой долей глюкозы, равной 36 %, содержится 36 г глюкозы и 64 г воды. Определяем количество глюкозы и воды:

$$n_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 36/180 = 0,20 \text{ моль;}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 64/18 = 3,56 \text{ моль;}$$

$$n_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} + n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,20 + 3,56 = 3,76 \text{ моль};$$

$$\chi_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 0,20/3,76 = 0,053;$$

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 3,56/3,76 = 0,947.$$

Сумма молярных долей всех компонентов раствора равна 1.

Пример 7. Вычисления, связанные с пересчетом концентраций растворов из одних единиц в другие.

Вычислите молярную концентрацию эквивалента, молярную концентрацию и моляльность раствора, в котором массовая доля CuSO_4 равна 10 %. Плотность раствора 1107 кг/м³.

Решение. Определим молярную массу и молярную массу эквивалента CuSO_4 :

$$M(\text{CuSO}_4) = 159,61 \text{ г/моль}; \quad M(1/2\text{CuSO}_4) = \frac{159,61}{2} = 79,8 \text{ г/моль}.$$

В 100 г раствора с $\omega_{\text{CuSO}_4} = 10\%$ содержится 10,0 г CuSO_4 и 90 г H_2O . Следовательно, моляльность раствора CuSO_4 равна в $(\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}) = 10/(159,61 \cdot 0,09) = 0,696$ моль/кг.

Молярная концентрация и молярная концентрация эквивалента относятся к 1 л раствора: }

$$m = \rho V = 1107 \cdot 10^{-3} = 1,107 \text{ кг}.$$

В этой массе раствора содержится $1,107 \cdot 0,1 = 0,1107$ кг CuSO_4 , что составляет $110,7/159,61 = 0,693$ моль, или $0,693 \cdot 2 = 1,386$ экв.

Молярная концентрация и молярная концентрация эквивалента данного раствора соответственно равны 0,693 и 1,386 моль/л.

Пример 8. Расчеты, связанные с приготовлением разбавленных растворов из концентрированных.

Какой объем раствора азотной кислоты с массовой долей HNO_3 30 % ($\rho = 1180$ кг/м³) требуется для приготовления 20 л 0,5 М раствора этой кислоты?

Решение. Сначала определяем массу азотной кислоты в 20 л 0,5 М раствора:

$$c(\text{HNO}_3) = \frac{m_1}{MV}; \quad M(\text{HNO}_3) = 63,01 \text{ г/моль};$$

$$m_1 = 0,5 \cdot 63,01 \cdot 20 = 630,1 \text{ г}.$$

Чтобы ответить на вопрос задачи, надо определить, в каком объеме раствора с массовой долей HNO_3 30 % содержится 630,1 г HNO_3 :

$$V = \frac{100}{c\% \rho} = \frac{630,1 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{30 \cdot 1180} = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 1,78 \text{ л}.$$

Следовательно, чтобы приготовить 20 л 0,5 М HNO_3 , надо израсходовать всего 1,78 л раствора азотной кислоты с массовой долей HNO_3 равной 30 %.

Пример 9. Смешивание растворов разных концентраций и расчеты, связанные с этим.

Какую массу раствора с массовой долей КОН 20 % надо прибавить к 250 г раствора с массовой долей КОН 90 %, чтобы получить раствор с $\omega_{\text{KOH}} = 50\%$?

Решение. Эта задача решается с помощью правила смешения. Массу раствора с массовой долей КОН 20 % обозначим через x . Тогда

$$\frac{x}{250} = \frac{90 - 50}{50 - 20} = \frac{40}{30} = 4/3; \quad 3x = 1000; \quad x = 333,3.$$

Для получения раствора с массовой долей КОН 50 % необходимо к 250 г раствора КОН с $\omega=90\%$ прибавить 333,3 г раствора КОН с $\omega=20\%$. Задачи такого типа решают с помощью диагональной схемы или «правила креста»: точкой пересечения двух отрезков прямой обозначают свойства смеси. У концов обоих отрезков, расположенных по одну сторону от точки пересечения, обозначают свойства компонентов смеси, а у других концов отрезков — разности между свойством смеси и свойствами ее компонентов. Диагональная схема этого примера имеет вид:

$$\begin{array}{ccc} 20 & & 40 \\ & \searrow & \nearrow \\ & 50 & \\ & \nearrow & \searrow \\ 90 & & 30 \end{array}$$

Массы исходных растворов, необходимые для приготовления смеси, обратно пропорциональны разностям между концентрациями заданного и менее концентрированного растворов и более концентрированного и заданного растворов:

$$\frac{x}{250} = \frac{40}{30}; \quad x = \frac{1000}{3} = 333,3 \text{ г.}$$

Пример 10. Вычисления с использованием молярной концентрации эквивалента.

Определите концентрацию раствора КОН, если на нейтрализацию 0,035 л 0,3 н. H_3PO_4 израсходовано 0,02 л раствора КОН.

Решение. Из закона эквивалентов следует, что количество веществ эквивалентов всех участвующих в химической реакции одинаково. В реакции участвует $0,035 \cdot 0,3 = 0,0105$ эквивалента фосфорной кислоты. Для нейтрализации H_3PO_4 потребуется такое же количество вещества эквивалента КОН, т. е.

$$V(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot c(\text{H}_3\text{PO}_4) = V(\text{KOH}) \cdot c(\text{KOH}).$$

Отсюда

$$c(\text{KOH}) = \frac{V(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot c(\text{H}_3\text{PO}_4)}{V(\text{KOH})} = \frac{0,0105}{0,02} = 0,53 \text{ н.}$$

382. В какой массе воды следует растворить 30 г бромида калия для получения раствора, в котором массовая доля KBr равна 6 %?

383. Какая масса HCl содержится в 0,250 л раствора соляной кислоты с массовой долей 10,52 % ($\rho = 1050 \text{ кг/м}^3$)?

384. 0,6 л раствора гидроксида калия содержит 16,8 г КОН. Чему равна молярная концентрация этого раствора?

385. Какая масса BaCl_2 содержится в 0,025 л 0,25 н. раствора?

386. Вычислите молярную концентрацию K_2SO_4 , в 0,02 л которого содержится 2,74 г растворенного вещества.

387. Вычислите молярную концентрацию эквивалента иодида калия, 10^{-3} л которого содержат 0,0037 г KI .

388. Рассчитайте титр 0,04 н. NaCl .

389. В 45 г воды растворено 6,84 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Вычислите молярные доли сахара и воды.

390. При 20 °С смешано 0,7 л бензола C_6H_6 и 0,8 л толуола $C_6H_5CH_3$. Вычислите молярные доли каждого из веществ в полученном растворе. Плотности бензола и толуола соответственно равны 879 и 867 кг/м³.

391. Водный раствор содержит 577 г H_2SO_4 в 1 л. Плотность раствора 1335 кг/м³. Вычислите массовую долю (%) H_2SO_4 в растворе, а также молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, моляльность и молярные доли H_2SO_4 и H_2O .

392. Определите молярную концентрацию эквивалента, моляльность и массовую долю (%) $Fe_2(SO_4)_3$ в растворе и титр 0,8 М $Fe_2(SO_4)_3$, если плотность раствора равна 1000 кг/м³.

393. Вычислите массовую долю (%) HNO_3 в растворе и моляльность 8 н. HNO_3 , плотность равна 1246 кг/м³. Каковы молярные доли HNO_3 и H_2O в этом растворе?

394. Вычислите молярную массу эквивалента двухосновной кислоты, в 12,5 н. растворе которой массовая доля этой кислоты 37 %, а $\rho=1664$ кг/м³. Какая это кислота? Чему равны молярная концентрация, моляльность и титр раствора этой кислоты?

395. Какой объем 0,1 н. HNO_3 можно приготовить из 0,7 л раствора азотной кислоты с массовой долей 30 % ($\rho=1180$ кг/м³)?

396. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 30 % ($\rho=1219$ кг/м³) можно приготовить из 12 кг раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 60 %?

397. Из 5 л раствора гидроксида калия с массовой долей КОН 50 % и плотностью 1538 кг/м³ надо приготовить раствор с массовой долей КОН 18 %. Какой объем воды надо взять?

398. Какой объем раствора фосфорной кислоты с массовой долей H_3PO_4 36 % ($\rho=1216$ кг/м³) требуется для приготовления 13 л 0,15 н. раствора H_3PO_4 ?

399. Какой объем 5 н. раствора NaOH можно приготовить из 4 л раствора гидроксида натрия с массовой долей NaOH 50 % ($\rho=1525$ кг/м³)?

400. Какой объем раствора гидроксида калия с массовой долей КОН 24 % ($\rho=1218$ кг/м³) можно приготовить из 125 л раствора едкого кали с массовой долей КОН 48 % ($\rho=1510$ кг/м³)?

401. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 96 % ($\rho=1835$ кг/м³) нужно взять для приготовления 5 л 0,5 н. раствора H_2SO_4 ?

402. К 0,5 л раствора серной кислоты ($\omega=98\%$, $\rho=1837$ кг/м³) прибавлено 3 л воды. Какова массовая доля H₂SO₄ в полученном растворе?

403. Какой объем воды нужно прибавить к 1 л раствора гидроксида калия ($\omega=40\%$, $\rho=1411$ кг/м³), чтобы получить раствор, в котором массовая доля KOH 18%?

404. Смешаны 0,8 л 1,5 н. NaOH и 0,4 л 0,6 н. NaOH. Какова молярная концентрация эквивалента полученного раствора?

405. Какой объем раствора соляной кислоты с массовой долей HCl в растворе 30% ($\rho=1149$ кг/м³) следует добавить к 5 л 0,5 н. раствора HCl для получения 1 н. раствора?

406. В каких соотношениях надо смешать растворы серной кислоты с массовой долей H₂SO₄ соответственно 90 и 8%, чтобы приготовить раствор с массовой долей H₂SO₄ 48%?

407. В каких объемных соотношениях надо смешивать соляную кислоту ($\rho=1189$ кг/м³) и воду для приготовления раствора, имеющего плотность 1098 кг/м³?

408. К 0,8 л раствора гидроксида натрия ($\omega=30\%$; $\rho=1328$ кг/м³) прибавлено 0,4 л раствора едкого натра, массовая доля NaOH в котором равна 14% ($\rho=1153$ кг/м³). Определите плотность полученного раствора и массовую долю NaOH в нем.

409. Определите, в каких объемных соотношениях необходимо взять растворы KOH плотностью 1100 и 1411 кг/м³ для приготовления раствора KOH плотностью 1240 кг/м³.

410. Какой объем воды и концентрированного раствора H₂SO₄ ($\rho=1814$ кг/м³) надо смешать, чтобы приготовить 18 л раствора H₂SO₄ ($\rho=1219$ кг/м³)?

411. Какой объем 0,25 н. раствора H₂SO₄ можно нейтрализовать прибавлением 0,6 л 0,15 н. раствора Ca(OH)₂?

412. Какой объем раствора соляной кислоты, в котором массовая доля HCl 4% ($\rho=1018$ кг/м³), необходимо прибавить к 0,5 л 0,02 н. раствора AgNO₃ для полного осаждения иона Ag⁺ в виде AgCl?

413. Плотность раствора Na₂CO₃ равна 1102 кг/м³. Из 4 л этого раствора при действии соляной кислоты получено 66,6 л CO₂ (н. у.). Вычислите массовую долю (%) Na₂CO₃ в растворе.

414. Какой объем 0,5 М Al₂(SO₄)₃ требуется для реакции с 0,03 л 0,15 М Ca(NO₃)₂?

415. Какой объем 0,20 н. раствора KOH требуется, чтобы осадить в виде Fe(OH)₃ все железо, содержащееся в 0,028 л 1,4 н. раствора FeCl₃?

416. Каким объемом 4 н. раствора H_2SO_4 можно полностью разложить 0,65 л раствора карбоната калия, плотность которого 1189 кг/м^3 , а массовая доля K_2CO_3 в нем 20 %? Какой объем займет выделившийся газ (н. у.)?

417. К 0,05 л раствора хлорида марганца (II) ($\rho = 1085 \text{ кг/м}^3$; $\omega = 8 \%$) прибавлено 0,2 л раствора гидроксида лития, массовая доля $LiOH$ в котором 10 % ($\rho = 1107 \text{ кг/м}^3$). Какое вещество взято в избытке и в каком количестве оно останется после реакции?

418. К 0,10 л раствора хлорида бария с массовой долей $BaCl_2$ 20 % ($\rho = 1203 \text{ кг/м}^3$) прибавлен раствор сульфата хрома (III). Вычислите массу образовавшегося осадка $BaSO_4$.

419. Какова была масса $Al(OH)_3$, если для его растворения потребовалось 0,2 л раствора азотной кислоты ($\omega = 30 \%$, $\rho = 1180 \text{ кг/м}^3$)? Какой объем 2,5 н. раствора KOH необходимо затратить для растворения этого количества гидроксида алюминия?

420. Рассчитайте объем SO_2 (н. у.), который можно получить при действии 0,05 л 0,85 н. раствора H_2SO_4 на раствор K_2SO_3 .

§ 25. РАСТВОРИМОСТЬ

Пример 1. Определение растворимости вещества.

Вычислите растворимость $BaCl_2$ в воде при $0^\circ C$, если при этой температуре в 13,1 г раствора содержится 3,1 г $BaCl_2$.

Решение. Растворимость (или коэффициент растворимости) выражают массой вещества (г), которое можно растворить в 100 г растворителя при данной температуре. Масса раствора $BaCl_2$ 13,1 г. Следовательно, в 10 г растворителя при $0^\circ C$ содержится 3,1 г $BaCl_2$. Растворимость $BaCl_2$ при $0^\circ C$ равна $100 \cdot 3,1/10 = 31$ г.

Пример 2. Определенные массы растворенного вещества, выделяющегося при кристаллизации раствора.

Растворимость $AlCl_3$ при $0^\circ C$ равна 44,9 г, а при $80^\circ C$ — 48,6 г. Какова масса соли, выпадающей в осадок, если 540,0 г раствора хлорида алюминия охладить от 80 до $0^\circ C$?

Решение. Масса раствора $AlCl_3$ равна: а) при $80^\circ C$ $100 + 48,6 = 148,6$ г; б) при $0^\circ C$ $100 + 44,9 = 144,9$ г. При охлаждении 148,6 г раствора хлорида алюминия в осадок выпадает $148,6 - 144,9 = 3,7$ г $AlCl_3$.

Если охладить 540 г. раствора $AlCl_3$, то в осадок выпадает $x = \frac{540,0 \cdot 3,7}{148,6} = 13,4$ г $AlCl_3$.

Пример 3. Определение массы газа в растворе по его растворимости.

Сколько хлороводорода растворится в 100 л воды при $40^\circ C$ и давлении $98\,625 \text{ Па}$, если растворимость HCl при этой температуре (и давлении $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$) составляет 386 м^3 на 1 м^3 воды?

Решение. Определяем объем HCl, содержащегося в 100 л воды при 40 °С и давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па:

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ л } \text{H}_2\text{O} - 386 \text{ м}^3 \\ 100 \text{ » } \text{H}_2\text{O} - x \text{ »} \end{array} \quad x = \frac{100 \cdot 386}{1000} = 38,6 \text{ м}^3.$$

Массу HCl вычисляем по уравнению Менделеева — Клапейрона; $M(\text{HCl}) = 36,46$ г/моль. Тогда

$$m = \frac{pVM}{RT} = \frac{98\,625 \cdot 38,6 \cdot 36,46}{8,3144 \cdot 10^8 \cdot 313} = 53,4 \text{ кг.}$$

Пример 4. Определение массовой доли газообразного вещества по коэффициенту абсорбции газа.

Коэффициент абсорбции аммиака при 0 °С и $p = 1,0133 \cdot 10^5$ Па равен 1300. Вычислите массовую долю (%) NH_3 в растворе.

Решение. Растворимость газов, содержащихся в 1 м³ воды при давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па, выраженную в кубических метрах газа, и называют *коэффициентом абсорбции*. Растворимость газа зависит от давления, под которым находится газ, и от температуры. Зависимость растворимости газа от давления выражается законами Генри — Дальтона:

1. Масса газа, растворяющегося в данном объеме жидкости, пропорциональна давлению газа на жидкость.

2. Объем газа, растворяющегося в данном объеме жидкости, не зависит от давления.

Определяем массу 1300 м³ ($1,3 \cdot 10^6$ л) аммиака, содержащегося в 1 м³ воды; $M(\text{NH}_3) = 17,03$ г/моль:

$$m(\text{NH}_3) = \frac{17,03 \cdot 1,3 \cdot 10^6}{22,4} = 988,35 \text{ кг.}$$

Принимая массу 1 м³ воды за 1000 кг, находим, что в 988,35 кг раствора содержится 988,35 кг NH_3 . Тогда в 100 кг раствора содержится:

$$\frac{100 \cdot 988,35}{988,35} = 49,7 \text{ кг } \text{NH}_3.$$

Массовая доля NH_3 в полученном растворе 49,7 %.

Пример 5. Определение состава газовой смеси по растворимости газов.

Газовая смесь, содержащая 21 % O_2 и 79 % N_2 , пропущена через воду при 0 °С и давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па. Вычислите объемные доли ϕ газовой смеси, растворенной в воде, если растворимость кислорода и азота в воде при этой температуре и давлении соответственно равна 0,049 и 0,0236 м³ на 1 м³ воды.

Решение. Согласно закону Генри растворимость (P) газа в воде пропорциональна его парциальному давлению в смеси. Определим парциальное давление газов в смеси:

$$p_{\text{O}_2} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,21 = 0,2128 \cdot 10^5 \text{ Па;}$$

$$p_{\text{N}_2} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,79 = 0,8005 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Учитывая парциальные давления, определяем растворимость газов:

$$p_{\text{O}_2} = \frac{0,048 \cdot 0,2128 \cdot 10^5}{1,0133 \cdot 10^5} = 0,0104 \text{ м}^3;$$

$$p_{\text{N}_2} = \frac{0,0236 \cdot 0,2128 \cdot 10^5}{1,0133 \cdot 10^5} = 0,0189 \text{ м}^3.$$

Общий объем азота и кислорода: $0,0104 + 0,0189 = 0,0293 \text{ м}^3$, Тогда объемная доля газов в смеси составит (%):

$$\varphi_{\text{O}_2} = 0,0104 \cdot 100 / 0,0293 = 35,49; \quad \varphi_{\text{N}_2} = 100,00 - 35,49 = 64,51.$$

421. Вычислите растворимость $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в воде при 20°C , если в 545 г раствора нитрата бария при этой температуре содержится 45 г соли.

422. Коэффициент растворимости CaCl_2 в воде при 100°C равен 159 г на 100 г H_2O . Какая масса хлорида кальция при этой температуре содержится в 1,35 кг раствора?

423. Вычислите массовую долю K_2SO_4 и его коэффициент растворимости, если при 0°C 50 г раствора содержат 3,44 г сульфата калия.

424. Определите массовую долю CoCl_2 и растворимость хлорида кобальта, если 500 г его раствора при 20°C содержат 173 г соли.

425. Растворимость CuSO_4 при 20 и 100°C равна соответственно 20,2 и 77 г. Какая масса сульфата меди выпадет в осадок, если охладить 825 г раствора от 100 до 20°C ?

426. Определите массу карбоната калия, выпавшего в осадок из 770 г насыщенного при 100°C раствора и охлажденного до 0°C , если в 100 г растворителя при 100°C содержится 155 г соли, а при 0°C 111 г K_2CO_3 .

427. При охлаждении насыщенного при 90°C раствора до 25°C выкристаллизовалось 200 г соли. Какую массу воды и соли надо взять, если растворимость соли при 90 и 25°C соответственно составляет 42,7 и 6,9 г?

428. Растворимость диоксида углерода в воде при 0°C и давлении $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ равна $1,713 \text{ м}^3$ на 1 м^3 воды. Какова масса CO_2 , содержащегося в 25 л H_2O , при этой температуре и давлении $0,745 \cdot 10^5 \text{ Па}$?

429. Какой объем надо взять, чтобы растворить 250 г хлора при 10°C и давлении $1,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$? Растворимость хлора при 10°C и давлении $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ составляет $3,148 \text{ м}^3$ на 1 м^3 воды.

430. Растворимость сероводорода при 20°C и давлении $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ равна 2,91 л на 1 л воды. Вычислите массовую долю H_2S в полученном растворе.

431. Коэффициент абсорбции CO_2 при 20°C равен 0,878. Под каким давлением должен находиться диоксид углерода, чтобы при растворении его в воде получили раствор с массовой долей CO_2 1 %?

432. В 0,05 л воды растворено 4,9 л хлороводорода при 18°C и $1,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Определите массовую долю (%) HCl в полученном растворе.

433. Коэффициент абсорбции водорода водой при 30 °С составляет 0,017. Какова массовая доля (%) водорода в растворе при 30 °С и добавлении 96 500 Па?

434. Газовая смесь, состоящая из водорода и оксида углерода (IV), растворена в воде при 10 °С и давлении $1,0133 \times 10^5$ Па. Объемные доли H_2 и CO_2 в смеси соответственно равны 40 и 60 %. Определите объемные доли H_2 и CO_2 в газовой смеси, растворенной в воде, если коэффициенты абсорбции H_2 и CO_2 соответственно равны 0,0199 и 1,194.

435. В воде при 20 °С и общем давлении $2,5 \cdot 10^5$ Па растворена газовая смесь, состоящая из O_2 , N_2 и Cl_2 . Объемные доли этих газов в смеси соответственно равны 15, 25 и 60 %. Растворимость газов 1 м³ воды (м³): $P_{O_2}=0,031$; $P_{N_2}=0,016$; $P_{Cl_2}=2,299$. Определите объемные доли газов в газовой смеси, растворенной в воде.

§ 26. ЭНЕРГЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ

Пример 1. Определение теплоты растворения вещества.

При растворении 8 г хлорида аммония в 29 г воды температура понизилась на 2°. Вычислите теплоту растворения NH_4Cl в воде, принимая удельную теплоемкость полученного раствора равной теплоемкости воды 4,1870 Дж/(г·К).

Решение. Теплота растворения $\Delta H_{\text{раств}}$ — количество теплоты, поглощающей (или выделяющей) при растворении 1 моль вещества в таком объеме растворителя, дальнейшее прибавление которого не вызывает изменения теплового эффекта. Теплота растворения имеет отрицательные значения, если при растворении теплота поглощается, и продолжительные, если теплота выделяется. Значения интегральной теплоты растворения некоторых веществ в воде см. в табл. 10 приложения.

Количество теплоты, выделяемое при нагревании или охлаждении тела, равно

$$Q = cm \Delta T,$$

где c — удельная теплоемкость вещества, Дж/(г·К); m — масса вещества, г; T — изменение температуры.

При растворении 8 г NH_4Cl в 291 г воды поглощается следующее количество теплоты: $Q = 4,187 \cdot 291 (-2) = -2435,1$ Дж.

Для определения теплоты растворения NH_4Cl составим пропорцию, $M(NH_4Cl) = 53,49$ г/моль:

$$\begin{array}{r} 8 \text{ г } NH_4Cl - (-2435,1) \text{ Дж} \\ 53,49 \text{ г } NH_4Cl - x \text{ Дж} \\ x = \frac{53,49 (-2435,1)}{8} = -16,282 = -16,3 \text{ кДж.} \end{array}$$

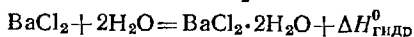
Следовательно, $\Delta H_{\text{раств}}^\circ = -16,3$ кДж/моль.

Пример 2. Определение теплоты гидратации вещества.

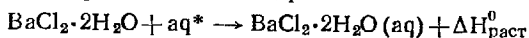
При растворении 52,06 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в 400 моль H_2O выделяется 2,16 кДж теплоты, а при растворении 1 моль $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в 400 моль H_2O поглощается 18,49 кДж теплоты. Вычислите теплоту гидратации безводного $BaCl_2$.

Решение. Теплота гидратации $\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}$ — теплота, выделяемая при взаимодействии 1 моль растворяемого вещества с растворителем — водой. Процесс растворения безводного BaCl_2 можно представить следующим образом:

а) гидратация безводной соли BaCl_2



б) растворение образовавшегося гидрата



Количество теплоты ΔH° , выделяющееся при растворении безводного BaCl_2 , равно алгебраической сумме тепловых эффектов этих двух процессов:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} + \Delta H_{\text{раств}}^{\circ}; \quad \Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} = \Delta H^{\circ} - \Delta H_{\text{раств}}^{\circ}$$

Для вычисления теплоты гидратации безводного хлорида бария надо определить теплоту растворения BaCl_2 для тех же условий, что и для $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, т. е. для 1 моль BaCl_2 (раствор в обоих случаях должен иметь одинаковую концентрацию); $M_{\text{BaCl}_2} = 208,25$ г/моль:

$$\begin{array}{r} 52,06 \text{ г BaCl}_2 - 2,16 \text{ кДж} \\ 208,25 \text{ » BaCl}_2 \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad \quad x = \frac{208,25 \cdot 2,16}{52,06} = 8,64 \text{ кДж.} \end{array}$$

Следовательно, $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ} = 8,64$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} = 8,64 - (-18,49) = 27,13$ кДж/моль.

Пример 3. Вычисление теплового эффекта реакции растворения.

Рассчитайте тепловой эффект реакции растворения алюминия в разбавленной соляной кислоте, если стандартные теплоты образования реагирующих веществ равны (кДж/моль): $\Delta H_{\text{HCl}}^{\circ} (\text{aq}) = -167,5$; $\Delta H_{\text{AlCl}_3}^{\circ} (\text{aq}) = -672,3$.

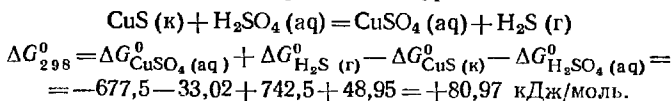
Решение. Реакция растворения Al в соляной кислоте протекает по уравнению $2\text{Al} + 6\text{HCl} (\text{aq}) = 2\text{AlCl}_3 (\text{aq}) + 3\text{H}_2$. Тепловой эффект реакции растворения равен

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= 2 \Delta H_{\text{AlCl}_3}^{\circ} (\text{aq}) - 6 \Delta H_{\text{HCl}}^{\circ} (\text{aq}) = \\ &= 2(-672,3) - (-167,5) \cdot 6 = -339,6 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Пример 4. Определение возможности протекания реакции растворения по значению энергии Гиббса.

Будет ли растворяться сульфид меди в разбавленной серной кислоте, если энергия Гиббса реагирующих веществ равна (кДж/моль): $\Delta G_{\text{CuS}(\kappa)}^{\circ} = -48,95$; $\Delta G_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})}^{\circ} = -742,5$; $\Delta G_{\text{CuSO}_4(\text{aq})}^{\circ} = -677,5$, $\Delta G_{\text{H}_2\text{S}(\text{r})}^{\circ} = -33,02$.

Решение. Для ответа на вопрос задачи необходимо подсчитать ΔG_{298}° реакции растворения. Реакция растворения CuS в разбавленной H_2SO_4 могла бы протекать по уравнению



Так как $\Delta G > 0$, реакция невозможна, т. е. CuS не будет растворяться в разбавленной H_2SO_4 .

* аq — от лат. aqua — вода.

436. При растворении в воде 23,38 г NaCl поглощается 2,14 кДж теплоты. Вычислите теплоту растворения NaCl.

437. Теплота растворения NaOH в воде равна 41,6 кДж/моль. Какое количество теплоты выделится при растворении в воде 225 г NaOH?

438. Вычислите теплоту растворения KCl в воде, если при растворении 25 г KCl в 1 л H₂O температура понизилась на 1,5°. Удельная теплоемкость полученного раствора равна 4,18 Дж/(г·К).

439. Теплота растворения нитрата аммония равна —26,32 кДж/моль. Какую массу NH₄NO₃ надо растворить в 0,2 л воды, чтобы понизить температуру на 5°? Удельная теплоемкость полученного раствора равна 3,77 Дж/(г·К).

440. Теплота растворения Na₂CO₃ в воде равна 25,6 кДж/моль. На сколько градусов повысится температура, если в 250 мл воды растворить 6 г Na₂CO₃? Удельную теплоемкость раствора принять равной 4,174 Дж/(г·К).

441. При растворении 4,0 г CuSO₄ в 0,2 л воды температура повысилась на 2°. Вычислите теплоту гидратации CuSO₄, если теплота растворения CuSO₄·5H₂O равна —11,72 кДж/моль. Удельная теплоемкость раствора равна 4,18 Дж/(г·К).

442. Рассчитайте теплоту гидратации безводного сульфата магния, если теплота растворения 1 моль MgSO₄ в 400 моль воды равна 84,94 кДж/моль, а при растворении 38,1 г MgSO₄·6H₂O в 7208 г H₂O поглощается 70 Дж теплоты.

443. Теплота гидратации Na₂SO₃ равна 58,16 кДж/моль. Рассчитайте теплоту растворения безводного сульфита натрия в воде, если при растворении 1 моль кристаллогидрата Na₂SO₃·7H₂O в 800 моль воды поглощается 46,86 кДж теплоты.

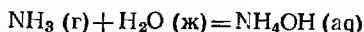
444. Теплота гидратации безводного сульфата цинка равна 95,27 кДж/моль. На сколько градусов повысится температура при растворении 1 моль ZnSO₄ в 400 моль H₂O, если теплота растворения 1 моль ZnSO₄·7H₂O в 400 моль воды равна —17,70 кДж/моль? Теплоемкость раствора равна 4,19 Дж/(г·К).

445. При растворении 14,2 г Na₂HPO₄ в 7208 г воды выделяется 2,36 кДж теплоты, а при растворении 35,8 г кристаллогидрата Na₂HPO₄·12H₂O в том же количестве воды поглощается 9,51 кДж теплоты. Определите теплоту гидратации Na₂HPO₄.

446. Определите тепловой эффект реакции растворения натрия в воде, если $\Delta H_{\text{NaOH(aq)}}^{\circ} = -469,93$ кДж/моль.

447. Каким тепловым эффектом будет сопровождаться растворение железа в разбавленной соляной кислоте, если стандартные теплоты образования HCl(aq) и $\text{FeCl}_2(\text{aq})$ соответственно равны $-167,5$ и $-422,9$ кДж/моль?

448. Вычислите изменение величины энергии Гиббса для системы

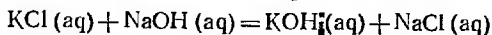


если $\Delta G_{\text{NH}_4\text{OH(aq)}}^{\circ} = -263,8$ кДж/моль.

449. Будет ли растворяться BaSO_4 в разбавленной HCl , если величина энергии Гиббса реагирующих веществ равна (кДж/моль): $\Delta G_{\text{BaSO}_4(\text{тв})}^{\circ} = -1353,1$; $\Delta G_{\text{HCl(aq)}}^{\circ} = -131,3$; $\Delta G_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})}^{\circ} = -742,5$; $\Delta G_{\text{BaCl}_2(\text{aq})}^{\circ} = -823,1$.

450. Вычислите изменение энтропии реакции растворения калия в воде, если $S_{\text{KOH(вв)}}^{\circ} = 92,21$ Дж/(моль·К).

451. Каково изменение энтропии системы



если $S_{\text{KCl(aq)}}^{\circ} = 157,85$; $S_{\text{NaOH(aq)}}^{\circ} = 49,74$; $S_{\text{KOH(aq)}}^{\circ} = 92,11$; $S_{\text{NaCl(aq)}}^{\circ} = 115,56$ Дж/(моль·К).

РАЗДЕЛ 7

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 27. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Пример 1. Вычисление осмотического давления растворов.

Вычислите осмотическое давление раствора, содержащего в 1,4 л 63 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ при 0°C .

Решение. Осмотическое давление раствора определяют согласно закону Вант-Гоффа:

$$p_{\text{осм}} = nRT/V,$$

где n — количество растворенного вещества, моль; V — объем раствора, м^3 ; R — молярная газовая постоянная, равная $8,3144$ Дж/(моль·К).

В 1,4 л раствора содержится 63 г глюкозы, молярная масса которой равна $180,16$ г/моль. Следовательно, в 1,4 л раствора содержится $n = 63/180,16 = 0,35$ моль глюкозы.

Осмотическое давление этого раствора глюкозы:

$$p_{\text{осм}} = \frac{0,35 \cdot 8,3144 \cdot 273}{1,4 \cdot 10^{-3}} \text{ Н/м}^2 = 5,67 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Пример 2. Определение молекулярной массы неэлектролита по осмотическому давлению раствора.

Рассчитайте молекулярную массу неэлектролита, если в 5 л раствора содержится 2,5 г неэлектролита. Осмотическое давление этого раствора равно $0,23 \cdot 10^6$ Па при 20°C .

Решение. Заменяв n выражением m/M , где m — масса растворенного вещества, а M — его молярная масса, получим

$$p_{\text{осм}} = mRT/(MV).$$

Отсюда молярная масса растворенного вещества равна

$$M = mRT/(p_{\text{осм}}V) = \frac{2,5 \cdot 8,3144 \cdot 293}{0,23 \cdot 10^6 \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 52,96 \text{ г/моль.}$$

Следовательно, молекулярная масса неэлектролита равна 52,96.

452. Вычислите осмотическое давление раствора, в литре которого содержится 0,2 моль неэлектролита: а) при 0°C ; б) при 18°C .

453. Рассчитайте осмотическое давление раствора неэлектролита, содержащего $1,52 \cdot 10^{28}$ молекул его в 0,5 л раствора при 0 и при 30°C .

454. Определите осмотическое давление раствора, содержащего 90,08 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в 4 л раствора при 27°C .

455. Найдите осмотическое давление при 0°C для раствора, содержащего в 1 л 18,4 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$.

456. В 1 л раствора при 25°C содержится 6,84 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ и 1,38 г этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Каково осмотическое давление раствора?

457. При 0°C осмотическое давление раствора сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ равно $3,55 \cdot 10^5$ Па. Какая масса сахара содержится в 1 л раствора?

458. При какой температуре осмотическое давление раствора, содержащего 18,6 г анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ в 3 л раствора, достигнет $2,84 \cdot 10^5$ Па?

459. Осмотическое давление раствора, содержащего в 1 л 3,2 г неэлектролита, равно $2,42 \cdot 10^5$ Па при 20°C . Вычислите молекулярную массу неэлектролита.

460. Молекулярная масса неэлектролита равна 123,11. Какая масса неэлектролита должна содержаться в 1 л раствора, чтобы раствор при 20°C имел осмотическое давление, равное $4,56 \cdot 10^5$ Па?

461. В 0,5 л раствора содержится 2 г неэлектролита и раствор при 0°C имеет осмотическое давление, равное $0,51 \cdot 10^5$ Па. Какова молекулярная масса неэлектролита?

462. Осмотическое давление раствора, содержащего в 1 л 72 г маннита, равно $9,00 \cdot 10^5$ Па при 0°C . Найдите форму-

лу маннита, если массовые доли углерода, водорода и кислорода, входящего в его состав, соответственно равны 39,56; 7,69 и 52,75 %.

463. Какую массу метилового спирта CH_3OH должен содержать 1 л раствора, чтобы его осмотическое давление было таким же, как и раствора, содержащего в 1 л при той же температуре 9 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?

464. Определите, будут ли при одной и той же температуре изотоническими (с одинаковым осмотическим давлением) водные растворы сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ и глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, если массовые доли этих веществ в растворах 3 %. Плотности растворов принять равными 1.

465. Раствор, содержащий 3,2 г CH_3OH в 1 л воды при 18 °С, изотоничен с раствором анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Какая масса анилина содержится в 1 л раствора?

466. Осмотическое давление раствора, объем которого 3 л, при 10 °С равно $1,2 \cdot 10^5$ Па. Какова молярная концентрация этого раствора?

§ 28. ДАВЛЕНИЕ ПАРА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ. ПЕРВЫЙ ЗАКОН РАУЛЯ

Пример 1. Вычисление давления пара растворителя над раствором.

Вычислите давление пара над раствором, содержащим 34,23 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, в 45,05 г воды при 65 °С, если давление паров воды (см. табл. 11 приложения) при этой температуре равно $2,5 \cdot 10^4$ Па.

Решение. Давление пара над раствором нелетучего вещества в растворителе всегда ниже давления пара над чистым растворителем при той же температуре. Относительное понижение давления пара растворителя над раствором согласно закону Рауля выражается соотношением

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N + n},$$

где p_0 — давление пара над чистым растворителем; p — давление пара растворителя над раствором; n — количество растворенного вещества, моль; N — количество растворителя, моль. $M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342,30$ г/моль; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02$ г/моль.

Количество растворенного вещества и растворителя: $n = 34,23/342,30 = 0,1$ моль; $N = 45,05/18,02 = 2,5$ моль.

Давление пара над раствором:

$$\begin{aligned} p &= p_0 - p_0 \frac{n}{N + n} = 2,5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4 \frac{0,1}{2,5 + 0,1} = \\ &= 2,5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4 \cdot 0,0385 = 2,5 \cdot 10^4 - 0,096 \cdot 10^4 = 2,4 \cdot 10^4 \text{ Па.} \end{aligned}$$

Пример 2. Вычисление молекулярной массы неэлектролита по относительному понижению давления пара растворителя над раствором.

Рассчитайте молекулярную массу неэлектролита, если 28,5 г этого вещества, растворенного в 785 г воды, вызывают понижение давления пара воды над раствором на 52,37 Па при 40 °С. Давление водяного пара при этой температуре равно 7375,9 Па.

Решение. Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N + n}.$$

Находим: $N = m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}} = 785 / 18,02 = 43,56$ моль; $n = m_x / M_x = 28,5 / M_x$, здесь m_x — масса неэлектролита, молярная масса которого M_x г/моль.

$$\frac{52,37}{7375,9} = \frac{28,5 / M_x}{43,56 + 28,5 / M_x}; \quad 0,309M_x + 0,202 = 28,5;$$

$$0,309M_x = 28,298; \quad M_x = 91,58 \text{ г/моль.}$$

Молекулярная масса неэлектролита равна ~ 92 .

467. Давление пара воды при 30 °С составляет 4245,2 Па. Какую массу сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ следует растворить в 800 г воды для получения раствора, давление пара которого на 33,3 Па меньше давления пара воды? Вычислите массовую долю (%) сахара в растворе.

468. Определите массовую долю (%) глюкозы в водном растворе, если величина понижения давления пара составляет 5 % от давления пара чистого растворителя. Каково соотношение между числом молей растворенного вещества и растворителя в этом растворе?

469. Давление пара эфира при 30 °С равно $8,64 \cdot 10^4$ Па. Какое количество неэлектролита надо растворить в 50 моль эфира, чтобы понизить давление пара при данной температуре на 2666 Па?

470. Понижение давления пара над раствором, содержащим 0,4 моль анилина в 3,04 кг сероуглерода, при некоторой температуре равно 1003,7 Па. Давление пара сероуглерода при той же температуре $1,0133 \cdot 10^5$ Па. Вычислите молекулярную массу сероуглерода.

471. При некоторой температуре давление пара над раствором, содержащим 62 г фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ в 60 моль эфира, равно $0,507 \cdot 10^5$ Па. Найдите давление пара эфира при этой температуре.

472. Давление пара воды при 50 °С равно 12 334 Па. Вычислите давление пара раствора, содержащего 50 г этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ в 900 г воды.

473. Определите давление пара растворителя над раствором, содержащим $1,212 \cdot 10^{23}$ молекул неэлектролита в

100 г воды при 100 °С. Давление пара воды при 100 °С равно $1,0133 \cdot 10^5$ Па.

474. Давление пара водного раствора неэлектролита при 80 °С равно 33 310 Па. Какое количество воды приходится на 1 моль растворенного вещества в этом растворе? Давление пара при этой температуре равно 47 375 Па.

475. Давление водяного пара при 65 °С равно 25 003 Па. Определите давление водяного пара над раствором, содержащим 34,2 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 90 г воды при этой температуре.

476. Вычислите молекулярную массу глюкозы, если давление водяного пара над раствором 27 г глюкозы в 108 г воды при 100 °С равно 98775,3 Па.

477. Давление пара воды при 10 °С составляет 1227,8 Па. В каком объеме воды следует растворить 16 г метилового спирта для получения раствора, давление пара которого составляет 1200 Па при той же температуре? Вычислите массовую долю (%).

478. Давление пара воды при 100 °С равно $1,0133 \times 10^5$ Па. Вычислите давление водяного пара, если массовая доля мочевины в растворе 10 %.

479. Давление пара над раствором 10,5 г неэлектролита в 200 г ацетона равно 21854,40 Па. Давление пара ацетона $(CH_3)_2CO$ при этой температуре равно 23939,35 Па. Найдите молекулярную массу неэлектролита.

480. Массовая доля неэлектролита в водном растворе 63 %. Рассчитайте молекулярную массу этого неэлектролита, если при 20 °С давление водяного пара над раствором равно 1399,40 Па. Давление паров воды при данной температуре равно 2335,42 Па.

481. Давление пара раствора, содержащего 155 г анилина $C_6H_5NH_2$ в 201 г эфира, при некоторой температуре равно 42 900 Па. Давление пара эфира при этой температуре равно 86 380 Па. Рассчитайте молекулярную массу эфира.

§ 29. ТЕМПЕРАТУРА ЗАМЕРЗАНИЯ И КИПЕНИЯ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ. ВТОРОЙ ЗАКОН РАУЛЯ

Пример 1. Определение температуры кипения и замерзания раствора неэлектролита.

Определите температуру кипения и замерзания раствора, содержащего 1 г нитробензола $C_6H_5NO_2$ в 10 г бензола. Эбулиоскопическая и криоскопическая константы бензола соответственно равны 2,57 и 5,1 °С. Температура кипения чистого бензола 80,2 °С, температура замерзания —5,4 °С.

Р е ш е н и е. По закону Рауля следует, что

$$\Delta t_{\text{зам}} = \frac{K_{\text{к}} \cdot 1000g}{GM_{\text{г}}}; \quad \Delta t_{\text{кип}} = \frac{K_{\text{в}} \cdot 1000g}{GM_{\text{г}}},$$

где $\Delta t_{\text{зам}}$ и $\Delta t_{\text{кип}}$ — соответственно понижение температуры замерзания и повышение температуры раствора; $K_{\text{к}}$ и $K_{\text{в}}$ — соответственно криоскопическая и эбулиоскопическая константы растворителя; g — масса растворенного вещества, г; G — масса растворителя, г; $M_{\text{ч}}$ — молекулярная масса растворенного вещества; $M_{\text{ч}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 123,11$.

Повышение температуры кипения раствора нитробензола в бензоле: $\Delta t_{\text{кип}} = \frac{2,57 \cdot 1000 \cdot 1}{10 \cdot 123,11} = 2,09^\circ\text{C}$.

Температура кипения раствора: $t_{\text{кип}} = 80,2 + 2,09 = 82,29^\circ\text{C}$. Понижение температуры замерзания раствора нитробензола в бензоле: $\Delta t_{\text{зам}} = \frac{5,1 \cdot 1000 \cdot 1}{10 \cdot 123,11} = 4,14^\circ\text{C}$.

Температура замерзания раствора $t_{\text{зам}} = 5,4 - 4,14 = 1,26^\circ\text{C}$.

Пример 2. Вычисление молекулярной массы неэлектролита по повышению температуры кипения раствора.

Раствор камфоры массой 0,552 г в 17 г эфира кипит при температуре на $0,461^\circ$ выше, чем чистый эфир. Эбулиоскопическая константа эфира $2,16^\circ\text{C}$. Определите молекулярную массу камфоры.

Р е ш е н и е. Молекулярную массу камфоры определяем, пользуясь соотношением

$$M_{\text{г}} = \frac{K_{\text{в}} \cdot 1000g}{\Delta t_{\text{кип}} G} = \frac{2,16 \cdot 1000 \cdot 0,552}{0,461 \cdot 17} = 155,14.$$

Молекулярная масса камфоры равна 155,14.

Пример 3. Вычисление криоскопической константы растворителя.

Вычислите криоскопическую константу воды, если водный раствор этилового спирта ($\omega = 11,3\%$) замерзает при -5°C .

Р е ш е н и е. Молекулярная масса этилового спирта равна 46,07. Из соотношения, приведенного в примере 1, получаем

$$K_{\text{к}} = \frac{\Delta t_{\text{зам}} GM_{\text{г}}}{1000g} = \frac{5,0 \cdot 88,7 \cdot 46,07}{1000 \cdot 11,3} = 1,81^\circ\text{C}.$$

Криоскопическая константа воды $K_{\text{к}} = 1,81^\circ\text{C}$.

482. Определите температуру кипения водного раствора глюкозы, если массовая доля $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ равна 10 %.

483. Раствор, содержащий 0,162 г серы в 20 г бензола, кипит при температуре на $0,081^\circ$ выше, чем чистый бензол. Рассчитайте молекулярную массу серы в растворе. Сколько атомов содержится в одной молекуле серы?

484. Определите температуру кипения раствора 1 г нафталина C_{10}H_8 в 20 г эфира, если температура кипения эфира равна $35,60^\circ\text{C}$ и $K_{\text{в}} = 2,16^\circ\text{C}$.

485. Раствор 1,05 г неэлектролита в 30 г воды замерзает при $-0,7^\circ\text{C}$. Вычислите молекулярную массу неэлектролита.

486. Какова температура замерзания раствора неэлектролита, содержащего $2,02 \cdot 10^{23}$ молекул 1 л воды?

487. Массовые доли углерода, водорода и серы, входящих в состав вещества, соответственно равны 39,34, 8,20 и 52,46 %. Раствор, содержащий 0,2 г этого вещества в 26 г бензола, замерзает при температуре на $0,318^\circ$ ниже, чем чистый бензол. Определите формулу этого вещества.

488. Понижение температуры замерзания раствора 0,052 г камфоры в 26 г бензола равно $0,067^\circ$. Рассчитайте молекулярную массу камфоры.

489. Вычислите температуру замерзания раствора, содержащего 20 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 400 г воды.

490. Вычислите количество этиленгликоля $C_2H_4(OH)_2$, которое необходимо прибавить на каждый килограмм воды для приготовления антифриза с точкой замерзания $-15^\circ C$.

491. Для приготовления антифриза на 30 л взято 9 г глицерина $C_3H_5(OH)_3$. Чему равна температура замерзания приготовленного антифриза? Плотность глицерина 1261 кг/м^3 .

492. Раствор, состоящий из 9,2 г глицерина $C_3H_5(OH)_3$ и 400 г ацетона, кипит при $56,38^\circ C$. Чистый ацетон кипит при $56,0^\circ C$. Вычислите эбулиоскопическую константу ацетона.

493. При какой температуре будет замерзать водный раствор этилового спирта, если массовая доля C_2H_5-OH $\omega = 25\%$.

494. Раствор, состоящий из 9,2 г иода и 100 метилового спирта, закипает при $65,0^\circ C$. Сколько атомов входит в состав молекулы иода, находящегося в растворенном состоянии? Температура кипения спирта $64,7^\circ C$, а его эбулиоскопическая константа $K_b = 0,84^\circ C$.

495. При какой температуре будет замерзать раствор, содержащий в 4 л H_2O 500 г этиленгликоля $C_2H_4(OH)_2$?

496. Какая масса нафталина $C_{10}H_8$ находится в 8 кг бензола, если этот раствор замерзает при $3,45^\circ C$? Температура замерзания чистого бензола $5,40^\circ C$.

РАЗДЕЛ 8

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 30. РАСТВОРЫ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Пример 1. Вычисление изотонического коэффициента раствора сильного электролита по осмотическому давлению раствора.

Осмотическое давление 0,1н. $ZnSO_4$ при $0^\circ C$ равно $1,59 \cdot 10^5$ Па. Вычислите изотонический коэффициент этого раствора.

Решение. Изотонический коэффициент i показывает, во сколько раз значения осмотического давления $p'_{осм}$ повышения температуры кипения $\Delta t'_{кип}$ (или понижения температуры замерзания $\Delta t'_{зам}$), понижения давления пара растворителя $\Delta p'$ для раствора электролита, найденные экспериментально, больше соответствующих значений ($p_{осм}$, $\Delta t_{кип}$, $\Delta t_{зам}$, Δp) для растворов неэлектролитов при той же молярной концентрации или моляльности. Отклонение растворов электролитов от законов Вант-Гоффа и Рауля объясняется тем, что при растворении электролита в воде увеличивается общее число частиц, так как электролиты диссоциируют на ионы.

Значение изотонического коэффициента для растворов электролитов больше 1, а для растворов неэлектролитов равно 1. Осмотическое давление для растворов электролитов с учетом изотонического коэффициента равно

$$p'_{осм} = i \frac{nRT}{V}$$

Отсюда

$$i = \frac{p'_{осм}}{nRT} = \frac{1,59 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}}{0,05 \cdot 8,3144 \cdot 273} = \frac{1,59 \cdot 10^2}{113,5} = 1,4$$

Пример 2. Вычисление изотонического коэффициента по давлению пара растворителя над раствором.

Давление водяного пара над раствором 24,8 г KCl в 100 г H_2O при $100^\circ C$ равно $9,14 \cdot 10^4$ Па. Вычислите изотонический коэффициент, если давление водяного пара при этой температуре равно $1,0133 \cdot 10^5$ Па.

Решение. Первый закон Рауля для электролитов выражается уравнением

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = i \frac{n}{N + n}$$

$$M(KCl) = 74,56 \text{ г/моль}; \quad n = 24,8/74,56 = 0,33 \text{ моль};$$

$$M(H_2O) = 18,02 \text{ г/моль}; \quad N = 100/18,02 = 5,55 \text{ моль}.$$

Изотонический коэффициент равен

$$i = \frac{(p_0 - p)(N + n)}{p_0 n} = \frac{(1,0133 \cdot 10^5 - 0,914 \cdot 10^5)(0,33 + 5,55)}{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,33} = \\ = \frac{0,0993 \cdot 10^5 \cdot 5,88}{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,33} = \frac{0,584}{0,334} = 1,75.$$

Пример 3. Вычисление изотонического коэффициента по повышению температуры кипения раствора.

Раствор, содержащий 8 г NaOH в 1000 г H_2O , кипит при $100,184^\circ C$. Определите изотонический коэффициент (для воды $K_s = 0,516^\circ C$).

Решение. Второй закон Рауля для растворов электролитов выражается уравнением

$$\Delta t_{кип} = i \frac{K_s \cdot 1000g}{GM_r}$$

Молекулярная масса NaOH равна 40,0. Изотонический коэффициент равен

$$i = \frac{\Delta t_{\text{кип}} G M_{\Gamma}}{K_9 \cdot 1000 g} = \frac{0,184 \cdot 1000 \cdot 40}{0,516 \cdot 1000 \cdot 8} = 1,78.$$

Пример 4. Вычисление кажущейся степени диссоциации сильного электролита по значению изотонического коэффициента.

Изотонический коэффициент 0,2 н. раствора нитрата кальция равен 2,48. Вычислите кажущуюся степень диссоциации этого электролита.

Решение. В случае сильных электролитов кажущуюся степень диссоциации определяют экспериментально, она всегда меньше истинной степени диссоциации, которая близка к единице. Степень диссоциации и изотонический коэффициент электролита связаны между собой соотношением

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1},$$

где n — число ионов, образующихся при диссоциации молекулы вещества.

При диссоциации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ образуется три иона. Кажущаяся степень диссоциации этого электролита равна

$$\alpha = \frac{2,48-1}{3-1} = 1,48/2 = 0,74 \text{ (или 74 \%)}.$$

Пример 5. Вычисление степени диссоциации электролита по осмотическому давлению его раствора.

Рассчитайте кажущуюся степень электролитической диссоциации LiCl в 0,1 н. растворе соли, если раствор изотоничен с 0,19M раствором сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ при 0 °С.

Решение. Моль сахара равен 342,3 г. Осмотическое давление 0,19M раствора сахара равно

$$p_{\text{осм}} = \frac{mRT}{M_{\Gamma}V} = \frac{342,3 \cdot 0,19 \cdot 8,3144 \cdot 273}{342,3 \cdot 10^{-3}} \text{ Н/м}^2 = 4,31 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

$M(\text{LiCl}) = 42,39$ г/моль. По осмотическому давлению определяем изотонический коэффициент раствора LiCl:

$$i = \frac{p_{\text{осм}}V}{nRT} = \frac{4,31 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} \cdot 42,39}{4,239 \cdot 8,3144 \cdot 273} = 1,9.$$

Кажущаяся степень диссоциации в 0,1 н. LiCl равна

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{1,9-1}{2-1} = \frac{0,9}{1} = 0,9 \text{ (или 90 \%)}.$$

Пример 6. Вычисление степени диссоциации электролита по понижению давления пара растворителя над раствором.

Давление пара водного раствора NaNO_3 ($\omega = 8\%$) равно 2268,8 Па при 20 °С. Давление паров воды при этой температуре равно 2337,8 Па. Найдите кажущуюся степень диссоциации нитрата натрия в этом растворе.

Решение. С помощью первого закона Рауля для электролитов вычисляем значение изотонического коэффициента для NaNO_3 :

$$i = \frac{(p_0 - p)(N + n)}{p_0 n},$$

$$M(\text{NaNO}_3) = 85,00 \text{ г/моль}; \quad n = 8/85,00 = 0,094 \text{ моль};$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ г/моль}; \quad N = 92/18,02 = 5,105 \text{ моль};$$

$$i = \frac{(2337,8 - 2268,8)(0,094 + 5,105)}{2333,8 \cdot 0,094} = \frac{69,0 \cdot 5,199}{219,75} = 1,63.$$

Кажущаяся степень диссоциации NaNO_3 в этом растворе равна $\alpha = 1,63 - 1/(2-1) = 0,63$ (или 63 %).

Пример 7. Вычисление степени диссоциации электролита по понижению температуры замерзания его раствора.

Температура замерзания водного раствора, содержащего 0,25 моль HNO_3 в 2,5 л воды, равна $-0,35^\circ\text{C}$. Рассчитайте кажущуюся степень диссоциации кислоты в этом растворе (K_K для воды $1,85^\circ\text{C}$).

Решение. Молекулярная масса HNO_3 равна 63,01. Из второго закона Рауля для электролитов находим значение изотонического коэффициента для раствора HNO_3 :

$$i = \frac{\Delta t'_{\text{зам}} G M_{\text{г}}}{K_K \cdot 1000g} = \frac{0,35 \cdot 2500 \cdot 63,01}{1,85 \cdot 1000 \cdot 63,01 \cdot 0,25} = 1,89.$$

Кажущаяся степень диссоциации HNO_3 в этом растворе равна $\alpha = 1,89 - 1/(2-1) = 0,89$ (или 89 %).

497. Изотонический коэффициент 0,2 н. NaOH равен 1,8. Вычислите осмотическое давление этого раствора при 10°C .

498. Найдите изотонический коэффициент $9 \cdot 10^{-4}$ н. раствора KNO_3 , если этот раствор изотоничен с водным раствором сахара, в котором массовая доля $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ равна 50 %. Температура раствора сахара 50°C , а плотность 1230 кг/м^3 .

499. Давление водяного пара над раствором 66,6 г CaCl_2 в 90 г H_2O при 90°C равно 56 690 Па. Чему равен изотонический коэффициент, если давление паров воды при этой же температуре равно 70 101 Па?

500. Изотонический коэффициент раствора 178,5 г KBr в 900 г H_2O равен 1,7. Определите давление водяного пара над этим раствором при 50°C , если давление паров воды при 50°C равно 12 334 Па.

501. Раствор, содержащий 16,05 г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в 500 г воды, кипит при $100,122^\circ$. Рассчитайте изотонический коэффициент этого раствора.

502. Изотонический коэффициент водного раствора соляной кислоты равен 1,66 ($\omega = 6,8\%$). Вычислите температуру замерзания этого раствора.

503. Изотонический коэффициент 1 н. HNO_3 равен 1,03. Сколько растворенных частиц содержится в 10^{-3} л этого раствора?

504. При растворении 0,1 моль HF в 1 л воды 15 % растворенных молекул распалось на ионы. Чему равен изотонический коэффициент этого раствора?

505. Кажущаяся степень диссоциации $MgCl_2$ в 0,1 н. растворе равна 0,75. Вычислите изотонический коэффициент этого раствора.

506. Рассчитайте кажущуюся степень диссоциации KCl и KNO_3 в 0,2 н. растворах, если изотонические коэффициенты растворов этих солей соответственно равны 1,81 и 1,78.

507. Вычислите кажущуюся степень диссоциации $MgCl_2$ в водном растворе ($\omega=0,5\%$) с плотностью 1000 кг/м^3 , если при 18°C осмотическое давление этого раствора равно $3,2 \cdot 10^5\text{ Па}$.

508. Определите осмотическое давление 0,01 н. $MgSO_4$ при 18°C , если кажущаяся степень диссоциации этого электролита равна 66 %.

509. Осмотическое давление 0,125 М КВг равно $5,63 \times 10^5\text{ Па}$ при 25°C . Вычислите кажущуюся степень диссоциации этой соли в растворе.

510. Вычислите кажущуюся степень диссоциации NaCl в 0,25 н. растворе, если этот раствор изотоничен с 0,44 М раствором глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при 18°C .

511. Вычислите кажущуюся степень диссоциации хлорида калия в растворе, содержащем 4,47 г KCl в 100 г воды, если этот раствор замерзает при -2°C .

512. Определите давление пара водного раствора гидроксида калия ($\omega=0,5\%$) при 50°C . Давление пара воды при этой температуре равно 12 334 Па. Кажущаяся степень диссоциации гидроксида калия в этом растворе равна 87 %.

513. Давление пара раствора, содержащего 31,5 г $Ca(NO_3)_2$ в 500 г раствора, равно 1903,5 Па при 17°C . Давление пара воды при этой температуре равно 1937 Па. Рассчитайте кажущуюся степень диссоциации нитрата кальция в этом растворе.

514. Какова должна быть молярная концентрация водного раствора $NaNO_3$, чтобы давление пара растворителя над этим раствором было такое же, как и у водного раствора глицерина $\omega=1,5\%$.

515. Кажущаяся степень диссоциации $NaNO_3$ в этом растворе равна 65 %. Найдите относительное понижение давления водяного пара над раствором, содержащим 0,1 моль Na_2SO_4 в 900 г воды при 70°C . Кажущаяся степень диссоциации в этом растворе равна 80 %.

516. Раствор, содержащий 1,7 г хлорида цинка в 250 г

воды, замерзает при $-0,23^{\circ}\text{C}$. Определите кажущуюся степень диссоциации ZnCl_2 в этом растворе. $K_{\text{к}}$ для воды равна $1,85^{\circ}\text{C}$.

517. Водные растворы мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и хлорида кальция, содержащие в одинаковых массах растворителя соответственно 0,5 и 0,25 моль растворенного вещества, кипят при одной и той же температуре. Найдите кажущуюся степень диссоциации CaCl_2 в этом растворе.

518. Кажущаяся степень диссоциации гидроксида натрия в растворе, содержащем 4,1 г NaOH в 200 г воды, равна 88 %. Определите температуру кипения этого раствора ($K_{\text{э}}$ для воды $0,516^{\circ}\text{C}$).

519. Раствор, содержащий 14,62 г NaCl в 500 г воды, замерзает при $-1,67^{\circ}\text{C}$. Вычислите кажущуюся степень диссоциации этого электролита в растворе и осмотическое давление раствора при 27°C . Плотность раствора 1000 кг/м^3 .

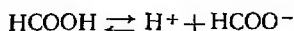
520. Кажущаяся степень диссоциации KNO_3 в растворе, содержащем 4,55 г KNO_3 и 50 г воды, равна 70 %. Во сколько раз повышение температуры кипения этого раствора больше повышения температуры кипения эквимолярного раствора неэлектролита?

§ 31. РАСТВОРЫ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Пример 1. Вычисление степени электролитической диссоциации слабого электролита по числу растворенных частиц.

Определите степень диссоциации муравьиной кислоты в 0,01 н. растворе, если в 10^{-3} л раствора содержится $6,82 \cdot 10^{18}$ растворенных частиц (недиссоциированных молекул и ионов).

Решение. Муравьиная кислота диссоциирует по уравнению



В 10^{-3} л 0,01 н. НСООН содержится $6,02 \cdot 10^{18}$ молекул. Степень электролитической диссоциации α равна отношению

$$\alpha = \frac{n}{N} 100 \%,$$

где n — число молекул, распавшихся на ионы; N — общее число растворенных молекул, равное $6,02 \cdot 10^{18}$.

На ионы распалось n молекул. Из каждой молекулы кислоты образуется два иона, а из n молекул кислоты — $2n$ ионов. В растворе присутствует $(6,02 \cdot 10^{18} - n)$ недиссоциированных молекул и всего частиц $6,82 \cdot 10^{18} = (6,02 \cdot 10^{18} - n) + 2n = 6,02 \cdot 10^{18} + n$; отсюда $n = 6,82 \cdot 10^{18} - 6,02 \cdot 10^{18} = 0,80 \cdot 10^{18}$.

и

$$\alpha = \frac{0,80 \cdot 10^{18}}{6,02 \cdot 10^{18}} 100 = 13,3 \%$$

Пример 2. Вычисление степени диссоциации слабого электролита по значению его константы диссоциации,

Найдите степень диссоциации сероводородной кислоты по первой ступени в 0,1М растворе, если константа диссоциации (см. табл. 14 приложения) для этой ступени равна $1,1 \cdot 10^{-7}$.

Решение. Константа диссоциации и степень диссоциации слабого электролита связаны между собой соотношением (закон разбавления Оствальда)

$$K_d = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} c,$$

где K_d — константа диссоциации; c — концентрация электролита, моль/л.

В случае очень слабых электролитов ($\alpha \ll 1$) выражение закона Оствальда упрощается, так как значением α в знаменателе дроби пренебрегают, т. е. $K_d = \alpha^2 c$. Сероводородная кислота — очень слабая, поэтому для вычисления степени диссоциации воспользуемся упрощенным выражением закона разбавления:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-7}}{0,1}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-6}} = 1,05 \cdot 10^{-3}.$$

Степень диссоциации сероводородной кислоты по первой ступени равна 0,105 %.

Пример 3. Вычисление концентрации ионов в растворе электролита по его степени диссоциации.

Определите концентрацию ионов OH^- в 0,01М растворе гидроксида аммония, если $K_d = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Концентрация ионов $c_{\text{ион}}$ в растворе электролита зависит от молярной концентрации электролита c , его степени диссоциации α и числа ионов n данного вида, получаемых при диссоциации электролита, т. е.

$$c_{\text{ион}} = c \alpha n.$$

Для определения концентрации ионов OH^- в растворе NH_4OH находим степень диссоциации NH_4OH :

$$\begin{aligned} \alpha &= \sqrt{\frac{K_d}{c}} = \sqrt{\frac{1,77 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}}} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-3}} = \\ &= \sqrt{0,177 \cdot 10^{-2}} = 0,42 \cdot 10^{-1} = 0,042. \end{aligned}$$

Концентрация ионов OH^- равна: $c_{\text{OH}^-} = 10^{-2} \cdot 0,042 \cdot 1 = 0,42 \times 10^{-3}$ моль/л. Концентрацию ионов OH^- можно вычислить также, пользуясь соотношением

$$\begin{aligned} c_{\text{OH}^-} &= \sqrt{K_d c}, \quad \text{так как} \\ c_{\text{OH}^-} &= c \sqrt{\frac{K_d}{c}} n = \sqrt{\frac{c^2 K_d}{c}} n = \sqrt{K_d c}; \\ c_{\text{OH}^-} &= \sqrt{1,77 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}} = \sqrt{0,177 \cdot 10^{-6}} = 0,42 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Пример 4. Вычисления, связанные со смещением равновесия диссоциации слабого электролита.

Как изменится концентрация ионов H^+ в 0,1 М растворе синильной кислоты, если в 1 л раствора добавить 0,1 моль NaCN , кажущаяся степень диссоциации которого 85 %? Константа диссоциации синильной кислоты равна $4,9 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Находим степень диссоциации HCN:

$$\alpha = \sqrt{K_{дс}} = \sqrt{4,9 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7 \cdot 10^{-5}.$$

Первоначальная концентрация ионов водорода в растворе HCN:

$$c_{H^+} = 0,1 \cdot 7 \cdot 10^{-5} \cdot 1 = 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

При добавлении NaCN в раствор синильной кислоты равновесие ее диссоциации сместится вследствие увеличения концентрации ионов CN^- и при этом уменьшится концентрация ионов H^+ . Обозначим новую концентрацию ионов H^+ через x моль/л. Концентрацию недиссоциированных молекул HCN можно считать равной 0,1 моль/л; 0,1 моль NaCN вносят в раствор 0,1 0,85=0,085 моль/л ионов CN^- .

Общая концентрация ионов CN^- равна $(x+0,085)$ моль/л. Подставляя эти значения в выражение для $K_{д}$, находим

$$K_{HCN} = \frac{c_{H^+} c_{CN^-}}{c_{HCN}} = \frac{x(x+0,085)}{0,1};$$

$$4,9 \cdot 10^{-10} = \frac{x(x+0,085)}{0,1}; \quad 4,9 \cdot 10^{-11} = x^2 + 0,085x.$$

В результате добавления NaCN концентрация ионов водорода значительно уменьшилась, т. е. значение x^2 стало незначительным и для упрощения вычислений этой величиной можно пренебречь. Тогда $0,085x = 4,9 \cdot 10^{-11}$, $x = 5,76 \cdot 10^{-10}$.

Концентрация ионов водорода после добавления NaCN стала равной $5,76 \cdot 10^{-10}$ моль/л, т. е. уменьшилась в $12 \cdot 10^2$ раз [$0,7 \cdot 10^{-9} / (5,76 \cdot 10^{-10})$].

521. Сколько растворенных частиц (ионов и недиссоциированных молекул) содержит 1 л 0,0001 н. HCN, константа диссоциации которой равна $4,9 \cdot 10^{-10}$?

522. Вычислите степень диссоциации NH_4OH в 1 н. растворе, если в 1 л этого раствора содержится $6,045 \cdot 10^{23}$ растворенных частиц.

523. При какой концентрации муравьиной кислоты 98 % ее молекул будут находиться в недиссоциированном состоянии? Константа диссоциации $HCOOH$ равна $1,77 \cdot 10^{-4}$.

524. Степень диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH в 1; 0,1; 0,01 н. растворах соответственно равна 0,42; 1,34; 4,25 %. Вычислив $K_{д}$ уксусной кислоты для растворов указанных концентраций, докажете, что константа диссоциации не зависит от концентрации раствора.

525. Во сколько раз концентрация ионов H^+ в 0,1 н. растворе HNO_2 больше, чем в 0,1 н. растворе HCN?

526. Константа диссоциации фосфорной кислоты по первой ступени равна $7,11 \cdot 10^{-3}$. Пренебрегая диссоциацией по другим ступеням, вычислите концентрацию водородных ионов в 0,5 М растворе.

527. Константа диссоциации азотистой кислоты равна $5,1 \cdot 10^{-4}$. Вычислите степень диссоциации HNO_2 в ее 0,01 М растворе и концентрацию ионов водорода.

528. Какова концентрация водородных ионов c_{H^+} в 1 н. HCN , если ее $K_{\text{д}}=4,9 \cdot 10^{-10}$? Какая масса ионов CN^- содержится в 1,5 л указанного раствора?

529. Определите степень диссоциации и концентрацию ионов OH^- в 0,1 н. растворе NH_4OH , если $K_{\text{д}}=1,77 \cdot 10^{-5}$.

530. В растворе бензойной кислоты $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ концентрация ионов водорода $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Вычислите концентрацию этого раствора (моль/л и г/л), если $K_{\text{д}}=6,14 \cdot 10^{-5}$.

531. Угольная кислота по первой ступени диссоциирует:



Концентрация ионов водорода в 0,005 М растворе равна $4,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Определите константу диссоциации H_2CO_3 по первой ступени.

532. Кажущаяся степень диссоциации 0,12 М AgNO_3 равна 60 %. Вычислите концентрации ионов Ag^+ и NO_3^- (моль/л и г/л).

533. Концентрация ионов NO_3^- в растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ равна 2,232 г/л. Кажущаяся степень диссоциации этой соли равна 72 %. Найдите молярную концентрацию раствора нитрата свинца.

534. Растворимость Ag_2SO_4 при 0 °С равна 0,02 моль/л. Рассчитайте концентрации ионов Ag^+ и SO_4^{2-} в насыщенном растворе соли, если кажущаяся степень диссоциации Ag_2SO_4 равна 52 %.

535. Как изменится концентрация ионов OH^- в 1 н. NH_4OH , если к 5 л раствора добавить 26,75 г хлорида аммония, кажущаяся степень диссоциации которого 85 %? Константа диссоциации NH_4OH равна $1,77 \cdot 10^{-5}$.

536. Какова концентрация ионов CN^- в 1 л 0,01 н. HCN , в котором еще содержится 0,5 моль HBr ? Кажущаяся степень диссоциации HBr равна 89,8 %. $K_{\text{HCN}}=4,9 \cdot 10^{-10}$.

537. Какую массу HCOONa надо добавить к 1 л 1 М HCOOH для того, чтобы концентрация ионов H^+ стала равной 10^{-4} моль/л? Кажущаяся степень диссоциации HCOONa равна 75 %. $K_{\text{HCOOH}}=1,77 \cdot 10^{-4}$.

§ 32. АКТИВНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ИОНОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛТОВ

Пример 1. Вычисление ионной силы раствора сильного электролита.

Рассчитайте ионную силу раствора K_2SO_4 , моляльность которого равна 0,02 моль/1000 г H_2O .

Решение. В водных растворах электролитов коэффициент активности зависит от концентрации и заряда всех присутствующих в растворе ионов. Для количественного выражения этой зависимости введено понятие об ионной силе раствора I , которая численно равна полусумме произведений концентрации c каждого иона на квадрат его заряда z :

$$I = 1/2 (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots);$$

$$I_{K_2SO_4} = 1/2 (c_{K^+} z_{K^+}^2 + c_{SO_4^{2-}} z_{SO_4^{2-}}^2) =$$

$$= 1/2 (0,02 \cdot 2 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 2^2) = \frac{0,04 + 0,08}{2} = 0,06.$$

Ионная сила раствора K_2SO_4 равна 0,06.

Пример 2. Вычисление активной концентрации раствора сильного электролита.

Рассчитайте активную концентрацию хлорида кальция в водном растворе, содержащем 0,925 г $CaCl_2$ в 500 г воды.

Решение. Для сильных электролитов наряду с истинной концентрацией различают *эффективную*, или *активную*, концентрацию (активность). Активность электролита равна произведению активностей его ионов: $a = a^+ a^-$, где a^+ и a^- — соответственно активные концентрации катиона и аниона электролита; активность иона ($a_{\text{ион}}$ пропорциональна его концентрации c , моль/1000 г H_2O): $a_{\text{ион}} = f c$, где f — коэффициент активности иона. (Значения коэффициентов активности ионов см. в табл. 15 приложения.) Для определения активной концентрации электролита необходимо знать его моляльность. Известно, что в 500 г H_2O содержится 0,925 г $CaCl_2$, тогда в 1000 г воды содержится 1,85 г $CaCl_2$ ($M_r = 111$). Моляльность этого раствора равна:

$$b_{CaCl_2} = 1,85/111 = 0,017 \text{ моль/кг.}$$

Определим ионную силу раствора:

$$I = 1/2 (0,017 \cdot 2^2 + 0,017 \cdot 2 \cdot 1^2) = \frac{0,068 + 0,034}{2} = \frac{0,102}{2} = 0,051.$$

По значению ионной силы раствора находим коэффициенты активности ионов (см. табл. 15 приложения): $f_{Ca^{2+}} = 0,57$; $f_{Cl^-} = 0,85$. Определяем активность ионов Ca^{2+} и Cl^- :

$$a_{Ca^{2+}} = f_{Ca^{2+}} c_{Ca^{2+}} = 0,57 \cdot 0,017 = 0,0097;$$

$$a_{Cl^-} = f_{Cl^-} c_{Cl^-} = 0,85 \cdot 0,034 = 0,0289.$$

Активная концентрация хлорида кальция равна:

$$a_{CaCl_2} = a_{Ca^{2+}} a_{Cl^-}^2 = 0,0097 (0,0289)^2 = 0,000008 = 8,0 \cdot 10^{-6}.$$

Пример 3. Вычисление среднего коэффициента активности сильного электролита по ионной силе раствора.

Определите средний коэффициент активности ионов нитрата серебра в водном растворе, в котором в 1000 г воды растворено 0,01 моль $AgNO_3$.

Решение. Находим ионную силу раствора

$$I = 1/2 (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = \frac{0,01 + 0,01}{2} = 0,01.$$

Если коэффициенты активности ионов не известны, то при расчетах пользуются средними значениями коэффициентов активности f_{\pm} и средними активностями ионов a_{\pm} . Средний коэффициент активности ионов сильного электролита и ионная сила раствора связаны между собой предельным уравнением Дебая — Гюккеля:

$$\lg f = -Az_1z_2\sqrt{I},$$

где A — коэффициент, зависящий от природы растворителя и температуры.

Для водных растворов $A=0,5117$ при $T=298$ К. Средний коэффициент активности ионов в растворе AgNO_3 равен

$$\lg f_{\pm} = -0,5117 \cdot 1,1 \sqrt{0,01} = -0,05117 = \bar{I},94,88; f_{\pm} = 0,890.$$

538. Определите ионную силу раствора, содержащего 1,62 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ в 250 г воды.

539. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 2,08 г BaCl_2 и 5,85 г NaCl в 500 г воды.

540. Вычислите активную концентрацию 0,005 молярного раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Коэффициенты активности ионов Al^{3+} и SO_4^{2-} соответственно равны 0,285 и 0,495.

541. Пользуясь данными табл. 15 приложения, рассчитайте активную концентрацию фосфата натрия в водном растворе, содержащем 0,82 г Na_3PO_4 в 200 г H_2O .

542. Вычислите активные концентрации ионов Fe^{3+} , NO_3^- , Ca^{2+} в растворе, содержащем 0,02 моль $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и 0,02 моль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в 1000 г H_2O .

543. Вычислите активные концентрации сульфата меди и сульфата калия в растворе, содержащем 1,59 г CuSO_4 и 0,44 г K_2SO_4 в 250 г воды.

544. Раствор содержит $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, HCl , CH_3COONa соответственно в количестве 0,005; 0,001 и 0,0005 моль в 500 г воды. Рассчитайте активную концентрацию каждого из электролитов в этом растворе.

545. Определите средний коэффициент активности ионов сульфата хрома (III) в водном растворе, молярная концентрация которого 0,01 моль/1000 г H_2O .

546. Средний коэффициент активности ионов иодида калия в водном растворе равен 0,872. Рассчитайте ионную силу этого раствора.

547. Определите средний коэффициент активности ионов NaOH в растворе, содержащем 1,0 г NaOH в 150 г H_2O .

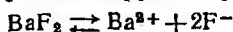
§ 33. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Пример 1. Вычисление концентрации ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе.

Произведение растворимости BaF при 18°C равно $1,7 \cdot 10^{-6}$ (см.

табл. 16 приложения). Рассчитайте концентрацию ионов Ba^{2+} и F^- в насыщенном растворе BaF_2 при этой температуре.

Решение. BaF_2 диссоциирует по уравнению



При диссоциации BaF_2 ионов F^- получается в 2 раза больше, чем ионов Ba^{2+} . Следовательно, $c_{F^-} = 2c_{Ba^{2+}}$. Произведение растворимости соли $IP_{BaF_2} = c_{Ba^{2+}} + c_{F^-}^2$. Выразим концентрацию ионов F^- через концентрацию ионов Ba^{2+} , тогда $IP_{BaF_2} = c_{Ba^{2+}} + (2c_{Ba^{2+}})^2 = 4c_{Ba^{2+}}^3 = 1,7 \cdot 10^{-6}$.

Концентрация ионов Ba^{2+} равна: $c_{Ba^{2+}} = \sqrt[3]{\frac{1,7 \cdot 10^{-6}}{4}} = 0,75 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Концентрация ионов F^- равна: $c_{F^-} = 0,75 \cdot 10^{-2} \cdot 2 = 1,50 \times 10^{-2}$ моль/л.

Пример 2. Вычисление концентрации ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе в присутствии одноименных ионов. Произведение растворимости $BaSO_4$ при $25^\circ C$ равно $1,08 \cdot 10^{-10}$. Определите при этой температуре концентрацию ионов Ba^{2+} в насыщенном растворе $BaSO_4$, содержащем Na_2SO_4 в количестве 0,01 моль/л. Степень диссоциации Na_2SO_4 равна 88 %.

Решение. Сульфат натрия — сильный электролит и в водном растворе почти полностью диссоциирует на ионы. Это приводит к тому, что в насыщенном растворе $BaSO_4$ возрастает концентрация ионов SO_4^{2-} и уменьшается концентрация ионов Ba^{2+} . Сульфат натрия вводят в раствор ионов SO_4^{2-} в количестве $0,01 \cdot 0,88 = 0,0088$ моль/л. Добавление Na_2SO_4 к насыщенному раствору $BaSO_4$ смещает равновесие диссоциации $BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$ в сторону кристаллизации $BaSO_4$, и концентрации ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} становятся иными: x моль/л ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} . Тогда общая концентрация ионов SO_4^{2-} равна $(x + 0,0088)$ моль/л. Значение IP_{BaSO_4} останется постоянным, следовательно:

$$IP_{BaSO_4} = x(x + 0,0088) = 1,08 \cdot 10^{-10}; \quad x^2 + 0,0088x = 1,08 \cdot 10^{-10}$$

Значение x^2 очень мало, поэтому им можно пренебречь. Тогда

$$0,0088x = 1,08 \cdot 10^{-10}; \quad x = 0,12 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов Ba^{2+} равна $0,12 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Пример 3. Вычисление произведения растворимости малорастворимого электролита.

Растворимость Ag_3PO_4 ($M_n = 418,58$) в воде при $20^\circ C$ равна 0,0065 г/л. Рассчитайте значение произведения растворимости.

Решение. Растворимость Ag_3PO_4 равна

$$P = \frac{6,5 \cdot 10^{-3}}{418,58} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

При диссоциации 1 моль Ag_3PO_4 образуется 3 моль ионов Ag^+ и 1 моль ионов PO_4^{3-} , поэтому концентрация иона PO_4^{3-} равна растворимости Ag_3PO_4 , а концентрация иона Ag^+ в 3 раза больше, т. е.

$$c_{PO_4^{3-}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; \quad c_{Ag^+} = 3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Произведение растворимости Ag_3PO_4 равно

$$\text{ПР} = c_{\text{Ag}^+}^3 c_{\text{PO}_4^{3-}} = (4,8 \cdot 10^{-5})^3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5} = 110,6 \cdot 10^{-15} \times \\ \times 1,6 \cdot 10^{-5} = 1,77 \cdot 10^{-18}.$$

Пример 4. Определение условий выпадения осадка.

Произведение растворимости MgS при 25°C равно $2,0 \cdot 10^{-15}$. Образуется ли осадок MgS при смешении равных объемов $0,004$ н. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $0,0006$ н. Na_2S ? Степени диссоциации этих электролитов принять равными единице.

Решение. При смешении равных объемов растворов объем смеси стал в 2 раза больше каждого из взятых растворов, а концентрация каждого из растворенных веществ уменьшилась вдвое, т. е. $c_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = 0,002$ н.; $c_{\text{Na}_2\text{S}} = 0,0003$ н. Для определения концентрации ионов Mg^{2+} и S^{2-} необходимо перевести молярную концентрацию эквивалента смешиваемых растворов в молярную:

$$c_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = 0,002 \text{ н.} = 0,001 \text{ М}; \quad c_{\text{Na}_2\text{S}} = 0,0003 \text{ н.} = 0,00015 \text{ М.}$$

Концентрации ионов Mg^{2+} и S^{2-} соответственно равны

$$c_{\text{Mg}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \quad c_{\text{S}^{2-}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Произведение концентраций ионов Mg^{2+} и S^{2-} :

$$c_{\text{Mg}^{2+}} c_{\text{S}^{2-}} = 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} = 1,5 \cdot 10^{-7}$$

больше ПР_{MgS} . Следовательно, осадок MgS образуется.

Пример 5. Определение условий одновременного выпадения осадков солей из раствора.

При каком соотношении концентраций ионов Ba^{2+} и Pb^{2+} их карбонаты при введении ионов CO_3^{2-} будут выпадать одновременно? $\text{ПР}_{\text{BaCO}_3} = 7 \cdot 10^{-9}$, $\text{ПР}_{\text{PbCO}_3} = 1,5 \cdot 10^{-13}$.

Решение. Концентрацию вводимых карбонат-ионов обозначим через $c_{\text{CO}_3^{2-}}$, тогда

$$c_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{\text{ПР}_{\text{BaCO}_3}}{c_{\text{CO}_3^{2-}}}; \quad c_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{\text{ПР}_{\text{PbCO}_3}}{c_{\text{CO}_3^{2-}}};$$

$$\frac{c_{\text{Ba}^{2+}}}{c_{\text{Pb}^{2+}}} = \frac{\text{ПР}_{\text{BaCO}_3}}{\text{ПР}_{\text{PbCO}_3}} = \frac{7 \cdot 10^{-9}}{1,5 \cdot 10^{-13}} = 4,67 \cdot 10^4 = 46\,700.$$

Итак, карбонаты бария и свинца будут выпадать одновременно из раствора, если $c_{\text{Ba}^{2+}} > c_{\text{Pb}^{2+}}$ в 46 700 раз. Если отношение

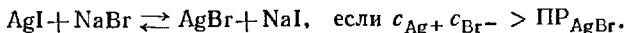
$\frac{c_{\text{Ba}^{2+}}}{c_{\text{Pb}^{2+}}} > 46\,700$, то первым из раствора будет выпадать BaCO_3 до

тех пор, пока отношение $c_{\text{Ba}^{2+}} / c_{\text{Pb}^{2+}}$ не будет равным 46 700. И только после этого начнется одновременное выпадение осадков. Если же отношение концентрации ионов бария и свинца меньше 46 700, то первым начнет осаждаться карбонат свинца. Осаждение карбоната свинца будет протекать до тех пор, пока отношение $c_{\text{Ba}^{2+}} / c_{\text{Pb}^{2+}}$ не достигнет значения, при котором BaCO_3 и PbCO_3 будут осаждаться одновременно.

Пример 6. Вычисления, связанные со смещением равновесия перехода одного осадка в другой.

При какой наименьшей концентрации бромида натрия возможно превращение иодида серебра в бромид серебра? $PP_{AgI} = 1,5 \times 10^{-16}$, $PP_{AgBr} = 6,3 \cdot 10^{-13}$.

Решение. Превращение AgI в $AgBr$ будет протекать по следующему уравнению:



По отношению к AgI раствор будет насыщенным и концентрация ионов Ag^+ равна

$$c_{Ag^+} = \sqrt{PP_{AgI}} = \sqrt{1,5 \cdot 10^{-16}} = 1,23 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Исходя из значения PP_{AgBr} , определяем c_{Br^-} :

$$c_{Br^-} = \frac{6,3 \cdot 10^{-13}}{1,23 \cdot 10^{-8}} = 5,12 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, если концентрация $NaBr$ будет равна $5,12 \times 10^{-5}$ моль/л, то иодид серебра начнет превращаться в бромид серебра. При меньшей концентрации бромида натрия невозможно даже частичное превращение AgI в $AgBr$.

548. PP_{PbI_2} при $15^\circ C$ равно $8,7 \cdot 10^{-9}$. Вычислите концентрацию ионов Pb^{2+} и I^- в насыщенном растворе PbI_2 .

549. $PP_{Ca_3(PO_4)_2}$ при $25^\circ C$ равно $1 \cdot 10^{-25}$. Рассчитайте концентрации ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} в насыщенном растворе $Ca_3(PO_4)_2$ при этой температуре.

550. PP_{CuCO_3} при $25^\circ C$ равно $2,36 \cdot 10^{-10}$. Определите концентрацию ионов Cu^{2+} в насыщенном растворе $CuCO_3$, содержащем K_2CO_3 в количестве $0,001$ моль/л; степень диссоциации K_2CO_3 равна 95% .

551. Насыщенный раствор $Ag_2Cr_2O_7$ объемом 5 л содержит $0,5$ моль $Na_2Cr_2O_7$. Найдите концентрацию ионов Ag^+ в этом растворе, если $PP_{Ag_2Cr_2O_7} = 2 \cdot 10^{-7}$ и $\alpha_{Na_2Cr_2O_7} = 75\%$.

552. Определите растворимость Ag_2CO_3 в воде; $PP_{Ag_2CO_3} = 6,15 \cdot 10^{-12}$.

553. Насыщенный при комнатной температуре раствор $PbSO_4$ объемом 3 л содержит $0,132$ г соли. Вычислите PP_{PbSO_4} .

554. PP_{PbF_2} при $18^\circ C$ составляет $3,2 \cdot 10^{-8}$. Какое количество свинца содержится в $0,4$ л насыщенного раствора? Какая масса свинца в виде ионов содержится в 5 л этого раствора?

555. Насыщенный раствор $AgIO_3$ объемом 3 л содержит в виде ионов $0,176$ г серебра. Вычислите PP_{AgIO_3} .

556. $PP_{Ag_3PO_4}$ составляет $1,8 \cdot 10^{-18}$. В каком объеме насыщенного раствора содержится $0,050$ г растворенной соли?

557. $\text{P}_{\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ при 25°C равно $2,0 \cdot 10^{-7}$. Выпадает ли осадок $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при смешивании равных объемов 0,05 н. растворов AgNO_3 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$? Степень диссоциации этих электролитов равна 90 %.

558. Какова должна быть минимальная концентрация KBr , чтобы прибавление к его раствору равного объема 0,003 н. AgNO_3 вызвало появление осадка? $\text{P}_{\text{AgBr}} = 6,30 \times 10^{-13}$. Степень диссоциации этих электролитов принять равной единице.

559. Выпадает ли осадок сульфата кальция, если к 0,1 л 0,01 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ прибавлено 0,4 л 0,001 н. H_2SO_4 ? Степень электролитической диссоциации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и H_2SO_4 равна 95 %; $\text{P}_{\text{CaSO}_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$.

560. Произойдет ли осаждение сульфида кадмия, если к 1 л 0,1 н. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ прибавить такой же объем 0,01 н. Na_2S , если $\alpha_{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2} = 75\%$; $\alpha_{\text{Na}_2\text{S}} = 87\%$; $\text{P}_{\text{CdS}} = 7,1 \times 10^{-28}$?

561. Образуется ли осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, если к 1 л 0,006 н. FeCl_3 прибавить 0,125 л 0,0001 М KOH ? $\text{P}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,8 \times 10^{-38}$. Степень электролитической диссоциации исходных веществ принять равной единице.

562. Раствор содержит ионы Ba^{2+} и Sr^{2+} в концентрации соответственно $5 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Какой из осадков будет первым выпадать из раствора при постепенном прибавлении раствора K_2CrO_4 ? $\text{P}_{\text{SrCrO}_4} = 3,6 \cdot 10^{-5}$.

563. При каком соотношении концентраций ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} в растворе прибавление к нему раствора Na_2CO_3 вызывает одновременное осаждение карбонатов этих ионов?

564. Раствор содержит ионы SO_4^{2-} и CrO_4^{2-} . Концентрация какого иона должна быть больше и во сколько раз, чтобы осаждение сульфата и хромата серебра началось одновременно? $\text{P}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 7,7 \cdot 10^{-5}$; $\text{P}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 4,05 \cdot 10^{-12}$.

565. Концентрация ионов Cu^{2+} равна 0,01 моль/л. При какой концентрации ионов Mg^{2+} гидроксиды обоих ионов будут выпадать из раствора одновременно?

566. При какой наименьшей концентрации сульфата натрия возможно превращение карбоната свинца в его сульфат?

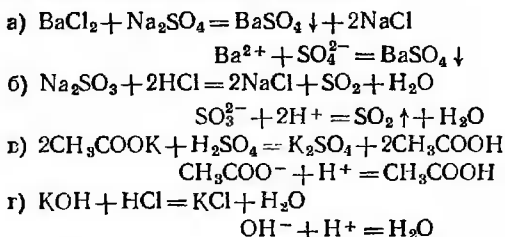
567. Карбонат кальция требуется перевести в сульфат. Какой реактив и в какой наименьшей концентрации необходим для этой цели?

§ 34. МОЛЕКУЛЯРНО-ИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ МЕЖДУ РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Пример 1. Составление молекулярно-ионных уравнений реакций обмена между сильными электролитами.

Напишите в молекулярной и молекулярно-ионной формах реакции взаимодействия между следующими веществами: а) BaCl_2 и Na_2SO_4 ; б) Na_2SO_3 и HCl ; в) CH_3COOK и H_2SO_4 ; г) KOH и HCl .

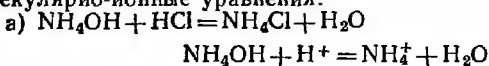
Решение. Обменные реакции между электролитами практически необратимы и идут до конца в случае образования малорастворимых, малодиссоциирующих и газообразных соединений. При составлении молекулярно-ионных уравнений реакций надо помнить о том, что малорастворимые, малодиссоциирующие и газообразные вещества записывают в виде молекул, а сильные электролиты в виде тех ионов, на которые они диссоциируют. Тогда реакции взаимодействия между названными веществами в молекулярно-ионном виде можно записать следующим образом:



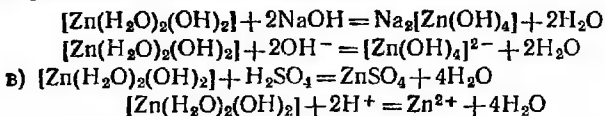
Пример 2. Составление молекулярно-ионных уравнений реакции обмена, если среди исходных веществ есть малорастворимые и слабодиссоциирующие вещества.

Представьте в молекулярно-ионном виде реакции взаимодействия между: а) гидроксидом аммония и соляной кислотой; б) гидроксидом цинка и гидроксидом натрия; в) гидроксидом цинка и серной кислотой.

Решение. Если исходными веществами реакции являются малодиссоциирующие или малорастворимые вещества, то кроме реакций связывания тех или иных ионов этих электролитов протекают реакции постепенной диссоциации слабого электролита или перехода ионов малорастворимого электролита в раствор. Итак, молекулярно-ионные уравнения:



б) так как гидроксид цинка проявляет амфотерные свойства, он растворяется в щелочах и кислотах:

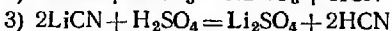
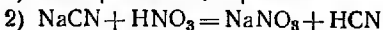
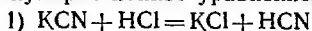


Пример 3. Составление молекулярных уравнений реакций к молекулярно-ионным уравнениям.

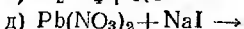
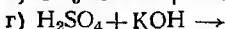
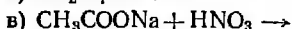
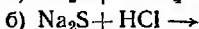
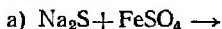
Дано краткое ионное уравнение: $\text{CN}^- + \text{H}^+ = \text{HCN}$. Составьте по нему возможные молекулярно-ионные уравнения.

Решение. В левой части молекулярно-ионного уравнения указаны свободные ионы CN^- и H^+ . Эти ионы образуются при диссоциации каких-либо растворимых сильных электролитов. Ионы CN^- могут образовываться при диссоциации, например, KCN , NaCN , LiCN ; поставщиками ионов H^+ могут быть любые сильные кислоты,

Молекулярные уравнения реакций, которым отвечает данное молекулярно-ионное уравнение, могут быть:

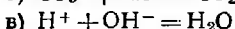
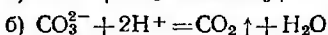
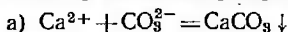


568. Напишите в молекулярной и молекулярно-ионной форме уравнения реакций взаимодействия следующих веществ:



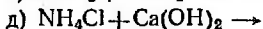
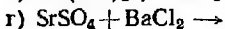
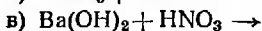
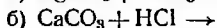
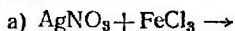
569. Составьте молекулярные и молекулярно-ионные уравнения реакций взаимодействия между: а) нитратом бария и сульфатом натрия; б) карбонатом натрия и серной кислотой; в) цианидом калия и азотной кислотой; г) сульфатом меди и гидроксидом натрия; д) сульфитом натрия и серной кислотой.

570. Составьте по три молекулярных уравнения реакций к каждому из молекулярно-ионных уравнений:



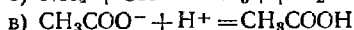
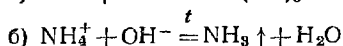
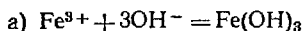
571. Смешивают попарно растворы: а) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SO_4 ; б) BaCl_2 и K_2SO_4 ; в) KNO_3 и NaCl ; г) AgNO_3 и KCl ; д) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и HCl . В каких из приведенных случаев реакции практически пойдут до конца? Составьте для этих уравнений молекулярные и молекулярно-ионные уравнения.

572. Напишите в молекулярной и молекулярно-ионной формах уравнения реакции взаимодействия следующих веществ:



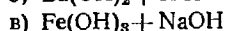
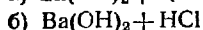
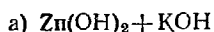
573. Выразите молекулярными и молекулярно-ионными уравнениями реакции взаимодействия между: а) хлоридом бария и сульфатом алюминия; б) хлоридом аммония и гидроксидом калия при нагревании; в) гидроксидом стронция и соляной кислотой; г) фосфорной кислотой и нитратом кальция; д) ацетатом калия и серной кислотой.

574. Составьте по три молекулярных уравнения к каждому из молекулярно-ионных уравнений:



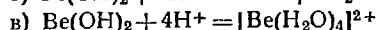
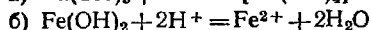
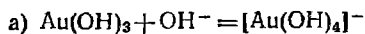
575. Смешивают попарно растворы: а) NaOH и KCl; б) K_2SO_3 и HCl; в) CuCl_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; г) HCOONa и H_2SO_4 ; д) H_2SO_4 и HCl. В каких из приведенных случаев реакции практически пойдут до конца? Составьте для этих реакций молекулярные и молекулярно-ионные уравнения.

576. Можно ли приготовить раствор, содержащий одновременно следующие пары веществ:



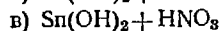
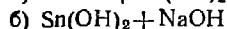
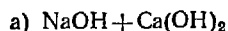
Представьте возможные реакции в молекулярном и молекулярно-ионном виде.

577. Составьте по два молекулярных уравнения к каждому из молекулярно-ионных уравнений:



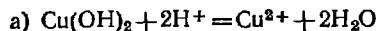
578. Представьте в молекулярном и молекулярно-ионном виде реакции взаимодействия между: а) гидроксидом хрома (III) и серной кислотой; б) метахромистой кислотой и гидроксидом калия; в) метафосфорной кислотой и гидроксидом стронция.

579. Можно ли приготовить раствор, содержащий одновременно следующие пары веществ:



Представьте возможные реакции в молекулярном и молекулярно-ионном виде.

580. Составьте по два молекулярных уравнения к каждому из молекулярно-ионных уравнений:



§ 35. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Пример 1. Вычисление водородного показателя раствора.

Вычислите водородный показатель рН раствора гидроксида калия, содержащегося в растворе в концентрации $4,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Решение. Концентрация гидроксидных ионов в растворе КОН равна

$$c_{\text{OH}^-} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Исходя из ионного произведения воды $K_{\text{H}_2\text{O}}$, находим концентрацию ионов водорода:

$$c_{\text{H}^+} = K_{\text{H}_2\text{O}}/c_{\text{OH}^-} = 10^{-14}/4,2 \cdot 10^{-3} = 0,24 \cdot 10^{-11}.$$

Водородный показатель раствора КОН равен: $\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} = -\lg 0,24 \cdot 10^{-11} = 11,62$.

Пример 2. Вычисление концентрации ионов OH^- по значению водородного показателя раствора.

Рассчитайте концентрацию ионов OH^- в растворе, рН которого равен 3,28.

Решение. По значению рН определяем концентрацию ионов H^+ в растворе:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}; \quad \lg c_{\text{H}^+} = -3,28 = \overline{4,7200}.$$

Отсюда $c_{\text{H}^+} = 5,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Концентрацию ионов OH^- определяют по значению ионного произведения воды:

$$c_{\text{OH}^-} = \frac{10^{-14}}{5,25 \cdot 10^{-4}} = 0,19 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Пример 3. Вычисление рН сильного электролита с учетом его коэффициента активности.

Найдите водородный показатель раствора HNO_3 , если его молярная концентрация равна 0,178 моль/л.

Решение. При значительной концентрации сильного электролита его активная концентрация существенно отличается от истинной. Поэтому в таких случаях нужно вводить поправку на активность электролита. Определяем ионную силу раствора HNO_3 :

$$I = \frac{1}{2} (0,178 \cdot 1^2 + 0,178 \cdot 1^2) = \frac{0,356}{2} = 0,178.$$

Далее по вычисленной ионной силе находим коэффициент активности иона H^+ : $f_{\text{H}^+} = 0,838$. Тогда активность ионов H^+ :

$$a_{\text{H}^+} = 0,83 \cdot 0,178 = 0,148.$$

Водородный показатель раствора HNO_3 равен: $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg 0,148 = -(1,673) = -(0,8327) = 0,83$.

Пример 4. Вычисление рН смеси сильных электролитов.

Определите рН раствора, содержащего в 1000 г H_2O 0,01 моль NaOH и 0,12 моль NaCl .

Решение. Находят ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 0,12 \cdot 1^2 + 0,12 \cdot 1^2) = \frac{0,26}{2} = 0,13.$$

Отсюда коэффициент активности иона OH^- равен: $f_{\text{OH}^-} = 0,795$.
Тогда активность ионов OH^- равна

$$a_{\text{OH}^-} = 0,01 \cdot 0,795 = 0,00795 = 7,95 \cdot 10^{-3}.$$

По значению ионного произведения воды $a_{\text{H}^+} = 10^{-14} / 7,95 \cdot 10^{-3} = 0,125 \cdot 10^{-11}$.

Водородный показатель этого раствора равен

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg 0,125 \cdot 10^{-11} = -(-11,9031) = 11,9.$$

В случаях приближенных расчетов можно не учитывать активность, тогда pH раствора будет равен 12.

Пример 5. Вычислите pH раствора слабого электролита.

Определите pH 0,17 н. CH_3COOH , константа диссоциации которой равна $1,75 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Константа и степень диссоциации слабого электролита связаны между собой соотношением:

$$\alpha = \sqrt{K_d/c} = \sqrt{1,754 \cdot 10^{-5} / 0,17} = \sqrt{10^{-4}} = 10^{-2}.$$

Определяем концентрацию ионов H^+ : $c_{\text{H}^+} = 0,17 \cdot 10^{-2} = 0,17 \times 10^{-2}$ моль/л.

Отсюда находят водородный показатель раствора CH_3COOH :

$$\text{pH} = -\lg 0,17 \cdot 10^{-2} = -(\bar{1},2304 - 2) = -(2,7696) = 2,77.$$

Пример 6. Вычисление pH буферного раствора.

Рассчитайте pH буферного раствора, содержащего в 1 л 0,1 моль уксусной кислоты и 0,01 моль ацетата натрия. Константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,75 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Буферными называют растворы, одновременно содержащие слабую кислоту и ее соль (слабое основание и его соль) и обладающие свойством сохранять практически неизменной концентрацию ионов водорода при разбавлении, добавлении небольших количеств кислот или щелочей. Для любой слабой кислоты HA :

$$K_d = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}; \quad c_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{кисл}} c_{\text{кисл}}}{c_{\text{A}^-}}.$$

При добавлении к раствору слабой кислоты MeA раствора сильного электролита (соли этой кислоты) концентрация аниона A^- значительно возрастает за счет диссоциации соли. Так как сильные электролиты диссоциируют практически полностью, то концентрацию аниона A^- можно считать равной концентрации соли: $c_{\text{A}^-} = c_{\text{соли}}$. Концентрацию недиссоциированной части слабой кислоты можно приравнять к общей концентрации кислоты, пренебрегая очень малой долей распавшихся молекул: $c_{\text{HA}} = c_{\text{кисл}}$.

Отсюда: $c_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{кисл}} c_{\text{кисл}}}{c_{\text{соли}}}$.

Для конкретного случая: $c_{\text{H}^+} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{0,01} = 1,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л,

$\text{pH} = -\lg 1,75 \cdot 10^{-4} = 3,76$.

Пример 7. Вычисление концентрации ионов H^+ в буферном растворе при его разбавлении.

Найдите концентрацию ионов H^+ в буферном растворе, содержащем в 1 л 0,01 моль гидроксида аммония ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,77 \cdot 10^{-5}$)

и 0,1 моль хлорида аммония. Как изменится концентрация ионов H^+ при разбавлении раствора в 100 раз?

Решение. Рассуждая аналогично примеру 6, получим соотношение для вычисления концентрации ионов OH^- в буферном растворе, содержащем слабое основание и его соль:

$$c_{OH^-} = K_{осн} \frac{c_{осн}}{c_{соли}}; \quad c_{H^+} = \frac{K_{H_2O} c_{соли}}{K_{осн} c_{осн}}$$

Для раствора NH_4OH и NH_4Cl : $c_{H^+} = \frac{10^{-14} \cdot 0,1}{1,77 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 0,56 \times 10^{-8}$ моль/л.

При разбавлении буферного раствора в 100 раз концентрация каждого из компонентов уменьшается в 100 раз:

$$c_{NH_4Cl} = 0,001 \text{ моль/л}; \quad c_{NH_4OH} = 0,0001 \text{ моль/л.}$$

$$\text{Тогда } c_{H^+} = \frac{10^{-14} \cdot 0,001}{1,77 \cdot 10^{-5} \cdot 0,0001} = \frac{10^{-17}}{1,77 \cdot 10^{-9}} = 0,56 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Итак, при разбавлении буферного раствора в 100 раз концентрация ионов H^+ не меняется.

Пример 8. Вычисление рН буферного раствора при добавлении сильной кислоты.

Определите, как изменится рН формиатного буферного раствора, содержащего по 0,1 моль/л $HCOOH$ ($K_d = 1,77 \cdot 10^{-4}$) и $HCOONa$ после добавления к 1 л раствора 0,01 моль HCl .

Решение. При добавлении к 1 л буферного раствора 0,01 моль HCl произойдет реакция, в результате которой концентрация $HCOOH$ увеличится на 0,01 моль, т. е. будет равной $0,1 + 0,01 = 0,11$ моль/л, а концентрация $HCOONa$ соответственно уменьшится на 0,01 моль: $0,1 - 0,01 = 0,09$ моль/л.

До прибавления HCl к буферному раствору концентрация ионов H^+ в нем была:

$$c_{H^+} = \frac{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1}{0,1} = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad \text{pH} = -\lg 1,77 \cdot 10^{-4} = 3,75.$$

После прибавления HCl к формиатному буферному раствору:

$$c_{H^+} = \frac{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 0,11}{0,09} = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad \text{pH} = -\lg 2,16 \cdot 10^{-4} = 3,67.$$

Таким образом, при прибавлении сильной кислоты рН раствора уменьшилось на $3,75 - 3,67 = 0,08$ единиц.

Пример 9. Вычисление буферной емкости раствора.

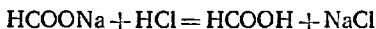
Рассчитайте буферную емкость раствора, содержащего по 1 моль $HCOOH$ ($K_d = 1,77 \cdot 10^{-4}$) и $HCOONa$ в 1 л раствора, по отношению к HCl и $NaOH$.

Решение. Буферная емкость раствора характеризует способность буферного раствора поддерживать постоянное значение рН при добавлении кислоты или щелочи. Буферную емкость раствора выражают количеством кислоты или щелочи, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы понизить или повысить рН раствора на единицу. Добавление к буферному раствору кислоты понижает, а добавление щелочи увеличивает рН раствора.

Буферная емкость раствора тем больше, чем выше концентрация его компонентов:

$$c_{\text{H}^+} = \frac{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{1} = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad \text{pH} = -\lg 1,77 \cdot 10^{-4} = 3,75.$$

Обозначим буферную емкость раствора по отношению к HCl через x моль. Тогда при добавлении x моль HCl к 1 л раствора



концентрация HCOOH увеличится до $(1+x)$ моль/л, а концентрация HCOONa уменьшится до $(1-x)$ моль/л.

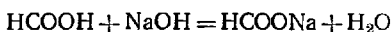
При добавлении HCl в количестве, равном буферной емкости раствора, pH раствора понизится на единицу, т. е. будет равным

$$2,75. \quad \text{В этом случае } c_{\text{H}^+} = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}, \quad c_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{кисл}} c_{\text{кисл}}}{c_{\text{соли}}};$$

$$1,78 \cdot 10^{-3} = \frac{1,77 \cdot 10^{-4} (1+x)}{1-x}; \quad 1-x = 0,1(1+x); \quad 1-x = 0,1+0,1x;$$

$$0,9 = 1,1x; \quad x = 0,818.$$

Таким образом, буферная емкость раствора по отношению к HCl равна 0,818 моль/л. Обозначим буферную емкость раствора по отношению к NaOH через y моль NaOH. При добавлении y моль NaOH к 1 л раствора



концентрация соли $(1+y)$ моль/л; концентрация кислоты HCOOH — $(1-y)$ моль/л. При добавлении NaOH в количестве, равном буферной емкости раствора по отношению к NaOH, pH раствора увеличится на единицу и будет равным 4,75; $c_{\text{H}^+} = 1,78 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

$$\text{Отсюда } 1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{1,77 \cdot 10^{-4} (1-y)}{1+y};$$

$$0,1(1+y) = 1-y; \quad 0,1+0,1y = 1-y; \quad 1,1y = 0,9; \quad y = 0,818.$$

Буферная емкость раствора по отношению к NaOH также равна 0,818 моль/л.

581. Вычислите pH раствора, если концентрация ионов OH^- равна (моль/л): $2,52 \cdot 10^{-5}$; $1,78 \cdot 10^{-7}$; $4,92 \cdot 10^{-3}$; 10^{-11} ; 0,000004.

582. Рассчитайте pH следующих растворов: 0,1 н. HCN, $K_{\text{д}} = 4,9 \cdot 10^{-10}$; 0,1 М H_2S , $K_{\text{д}} = 1,1 \cdot 10^{-7}$; 0,1 М H_3BO_3 , $K_{\text{д}} = 5,83 \cdot 10^{-10}$; 0,1 М H_2CO_3 , $K_{\text{д}} = 4,45 \cdot 10^{-7}$; 1 н. NH_4OH , $K_{\text{д}} = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

583. Определите концентрации ионов H^+ и OH^- в растворах, водородный показатель которых равен: 3,2; 5,8; 9,1; 11,4; 6,5. Во сколько раз концентрации ионов H^+ больше или меньше концентрации ионов OH^- в этих растворах?

584. Найдите водородные показатели следующих концентрированных растворов сильных электролитов: 0,15 М

HClO_3 ; 0,205 М HCl ; 0,181 М HNO_3 ; 0,1 М LiOH ; 0,13 М KOH в 1000 г воды.

585. Рассчитайте рН раствора, содержащего 0,02 моль HCl и 0,15 моль KCl в 1000 г воды.

586. Раствор содержит в 500 г воды 0,025 моль сульфата натрия и 0,03 моль гидроксида натрия. Определите водородный показатель этого раствора.

587. Раствор содержит 0,37 г HCl , 0,12 г NaCl и 0,29 Na_2SO_4 в 1000 г воды. Вычислите рН этого раствора.

588. Вычислите рН раствора азотной кислоты ($\omega = 0,05\%$). Плотность раствора и степень диссоциации HNO_3 считать равными единице.

589. Рассчитайте молярную концентрацию раствора уксусной кислоты CH_3COOH , рН которого равен 3, $K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

590. Какая масса HCOOH содержится в 0,3 л раствора этой кислоты, имеющей рН 6,04? $K_d = 1,77 \cdot 10^{-4}$.

591. Чему равна константа диссоциации кислоты, если рН 0,08 н. раствора кислоты равен 2,4.

592. Вычислите рН полученного раствора, если 0,01 л раствора гидроксида натрия ($\omega = 30\%$; $\alpha = 70\%$) с плотностью 1328 кг/м^3 разбавили водой до 0,75 л.

593. Определите рН раствора, в 3 л которого содержится $0,81 \cdot 10^{-3}$ моль ионов OH^- .

594. Вычислите рН 0,2 М HCOOH , к 1 л которого добавлено 3,4 г HCOONa , если $\alpha_{\text{HCOONa}} = 93\%$, а $K_{\text{HCOOH}} = 1,77 \cdot 10^{-4}$.

595. Рассчитайте рН раствора, в 0,4 л которого содержится 0,39 моль NH_3 , если $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

596. Какой объем воды необходимо добавить к 0,2 л раствора муравьиной кислоты ($\omega = 5\%$, $\rho = 1012 \text{ кг/м}^3$) для получения раствора, рН которого равен 2,5, если $K_{\text{HCOOH}} = 1,77 \cdot 10^{-4}$?

597. Определите водородный показатель раствора уксусной кислоты, если 0,25 л 0,15 н. CH_3COOH на 60 % нейтрализованы 0,15 н. NH_4OH . Константа диссоциации CH_3COOH равна $1,75 \cdot 10^{-5}$.

598. Вычислите концентрацию ионов водорода и рН буферного раствора, содержащего в 1 л по 0,05 моль муравьиной кислоты ($K_d = 1,7 \cdot 10^{-4}$) и формиата натрия.

599. Рассчитайте концентрацию ионов водорода и рН уксусно-ацетатного буферного раствора, содержащего по 0,1 моль уксусной кислоты ($K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$) и ацетата натрия в 1 л. Как отличается концентрация ионов H^+ в буфер-

ном растворе от концентрации ионов H^+ в 0,1 М растворе CH_3COOH ?

600. Определите концентрацию ионов H^+ в растворе, содержащем 0,1 моль гидроксида аммония ($K_d=1,77 \times 10^{-5}$) и 0,01 моль карбоната аммония в 1 л. Как изменится концентрация ионов H^+ при разбавлении раствора в 10 раз?

601. Рассчитайте рН буферного раствора, содержащего в 4 л раствора 0,04 моль муравьиной кислоты ($K_d=1,77 \times 10^{-4}$) и 0,004 моль формиата натрия.

602. Вычислите рН ацетатного буферного раствора (1 моль CH_3COOH и 0,1 моль CH_3COONa в 1 л раствора). $K_{CH_3COOH}=1,75 \cdot 10^{-5}$.

603. Как изменится значение рН ацетатного буферного раствора (0,1 моль CH_3COOH и 0,02 моль CH_3COONa в 1 л) при добавлении 0,01 моль HCl ? $K_{CH_3COOH}=1,75 \cdot 10^{-5}$.

604. Чему равна буферная емкость по отношению к HCl раствора, содержащего в 1 л раствора 1 моль NH_4Cl и 2 моль NH_4OH ? $K_{NH_4OH}=1,77 \cdot 10^{-5}$.

605. Определите значение рН раствора, содержащего по 1 моль/л $HCOOH$ и $HCOONa$ после добавления 12,6 г HCl . $K_{HCOOH}=1,77 \cdot 10^{-4}$.

606. Рассчитайте буферную емкость по отношению к $NaOH$ раствора, содержащего в 1 л 0,1 моль CH_3COOH и 0,06 моль CH_3COONa , $K_{CH_3COOH}=1,75 \cdot 10^{-5}$.

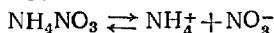
607. Рассчитайте рН и буферную емкость по отношению к HCl раствора, полученного при смешении 1,2 л 1,2 М раствора NH_4OH и 0,6 л 0,6 М раствора NH_4Cl . $K_{NH_4OH}=1,77 \times 10^{-5}$.

§ 36. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

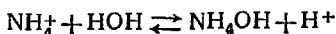
Пример 1. Составление молекулярного и молекулярно-ионного уравнений гидролиза соли сильной кислоты и слабого основания.

Напишите молекулярные и молекулярно-ионные уравнения гидролиза солей: а) нитрата аммония NH_4NO_3 ; б) хлорида хрома $CrCl_3$.

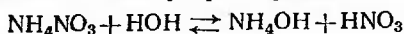
Решение. а) При растворении в воде кристаллическая соль NH_4NO_3 диссоциирует:



При составлении уравнений гидролиза в первую очередь необходимо определить ионы соли, связывающие ионы воды (H^+ и OH^-) в малодиссоциирующее соединение, т. е. ионы, обуславливающие гидролиз. В данном случае ионы NH_4^+ связывают гидроксидион, образуя молекулы слабого основания NH_4OH , и обуславливают гидролиз соли NH_4NO_3 . Молекулярно-ионное уравнение гидролиза:

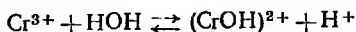


Уравнение гидролиза в молекулярной форме:

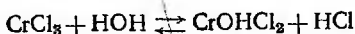


Избыток ионов H^+ в растворе обуславливает кислую реакцию раствора, т. е. $\text{pH} < 7$.

б) При гидролизе соли CrCl_3 ион Cr^{3+} соединяется с ионами OH^- ступенчато, образуя гидроксо-ионы $(\text{CrOH})^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$ и молекулы $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Практически гидролиз соли ограничивается первой ступенью:



В данном случае продуктами гидролиза являются основная соль и кислота:

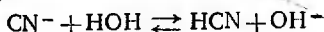


Реакция раствора кислая, т. е. $\text{pH} < 7$.

Пример 2. Составление молекулярного и молекулярно-ионного уравнений гидролиза соли сильного основания и слабой кислоты.

Составьте молекулярные и молекулярно-ионные уравнения гидролиза солей: а) цианида калия KCN ; б) сульфита натрия Na_2SO_3 .

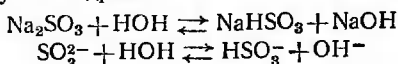
Решение. а) Гидролиз соли KCN обуславливают ионы CN^- , связывая катионы H^+ воды в слабодиссоциирующее соединение — синильную кислоту:



В молекулярной форме: $\text{KCN} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{KOH}$.

Реакция раствора щелочная: $\text{pH} > 7$.

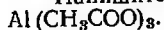
б) Гидролиз соли Na_2SO_3 практически ограничивается первой ступенью; продукты гидролиза — кислая соль и основание:



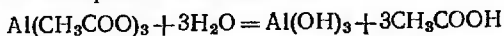
Реакция раствора щелочная: $\text{pH} > 7$.

Пример 3. Составление молекулярного уравнения гидролиза соли слабого основания и слабой кислоты.

Напишите молекулярное уравнение гидролиза соли



Решение. Ионы соли Al^{3+} и CH_3COO^- взаимодействуют с ионами воды, образуя малорастворимое соединение $\text{Al}(\text{OH})_3$ и малодиссоциирующее соединение CH_3COOH . Соль $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ гидролизует необратимо и полностью:



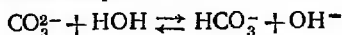
Пример 4. Составление уравнений реакций взаимодействия при смешении растворов солей, взаимно усиливающих гидролиз.

Составьте уравнение реакции, происходящей при смешении растворов солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и Na_2CO_3 .

Решение. В растворе нитрата железа (III) гидролиз обуславливает катион Fe^{3+} :

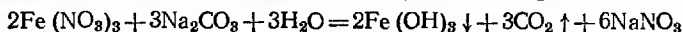


а в растворе карбоната натрия — анион CO_3^{2-} :



Гидролиз этих солей обычно ограничивается первой ступенью. При смешении растворов этих солей ионы H^+ и OH^- взаимодействуют

вуют, образуя молекулы слабого электролита H_2O , который уходит из сферы реакции. Это приводит к тому, что усиливается гидролиз каждой из солей до образования $Fe(OH)_3$ и CO_2 .



Пример 5. Вычисление константы гидролиза соли.

Рассчитайте константу гидролиза хлорида аммония NH_4Cl , $K_{д NH_4OH} = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Для расчета константы гидролиза $K_{гидр}$ соли сильного основания и слабой кислоты применяют формулу

$$K_{гидр} = K_{H_2O} / K_{кисл.}$$

где $K_{кисл.}$ — константа диссоциации слабой одноосновной кислоты. Константу гидролиза соли слабого однокислотного основания и слабой одноосновной кислоты рассчитывают по формуле

$$K_{гидр} = K_{H_2O} / K_{кисл.} K_{осн.}$$

где $K_{осн.}$ — константа диссоциации слабого однокислотного основания. Константу гидролиза солей слабого основания и сильной кислоты вычисляют по формуле

$$K_{гидр} = K_{H_2O} / K_{осн.}$$

Константа гидролиза NH_4Cl равна

$$K_{гидр} = 10^{-14} / (1,77 \cdot 10^{-5}) = 0,565 \cdot 10^{-9} = 5,65 \cdot 10^{-10}$$

Пример 6. Вычисление степени гидролиза соли.

Найдите степень гидролиза 0,001 н. CH_3COOK и pH этого раствора. $K_{CH_3COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Степень и константа гидролиза связаны соотношением

$$K_{гидр} = c\beta^2 / (1 - \beta),$$

где c — концентрация соли, моль/л; β — степень гидролиза соли.

Обычно степень гидролиза соли β значительно меньше единицы, поэтому приведенное выше выражение можно упростить:

$$K_{гидр} = c\beta^2.$$

Если $K_{гидр}$ выразить через отношение, приведенное в примере 5, то получим выражение

$$K_{H_2O} / K_{кисл.} = c\beta^2.$$

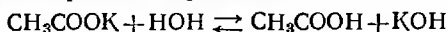
Отсюда

$$\beta = \sqrt{K_{H_2O} / K_{кисл.} c}.$$

Степень гидролиза 0,001 н. CH_3COOK равна

$$\beta = \sqrt{10^{-14} / (1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3})} = \sqrt{0,57 \cdot 10^{-6}} = 0,75 \cdot 10^{-3}$$

Уравнение гидролиза CH_3COOK :



Применив закон действующих масс к этой реакции, получим

$$K = \frac{K_{CH_3COOH} c_{KOH}}{c_{CH_3COOK} c_{H_2O}}$$

Значение $c_{\text{H}_2\text{O}}$ в разбавленных растворах можно считать постоянным. Обозначив произведение $K_{\text{H}_2\text{O}}$ через $K_{\text{гидр}}$, имеем

$$K_{\text{гидр}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} c_{\text{KOH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COOK}}}$$

Концентрация образовавшейся при гидролизе CH_3COOH равна концентрации ионов OH^- , тогда

$$K_{\text{гидр}} = c_{\text{OH}^-}^2 / c_{\text{CH}_3\text{COOK}}$$

Используя это выражение, можно определить pH раствора:

$$\begin{aligned} c_{\text{OH}^-} &= \sqrt{K_{\text{гидр}} c_{\text{CH}_3\text{COOK}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл}}} c_{\text{CH}_3\text{COOK}}} = \\ &= \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} \cdot 10^{-3}} = \sqrt{0,57 \cdot 10^{-12}} = 0,75 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л;} \\ c_{\text{H}^+} &= \frac{10^{-14}}{0,75 \cdot 10^{-6}} = 1,32 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л;} \\ \text{pH} &= -\lg c_{\text{H}^+} = -\lg 1,32 \cdot 10^{-8} = 7,9. \end{aligned}$$

608. Составьте молекулярные и молекулярно-ионные уравнения гидролиза солей: K_2S , CuSO_4 , Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , Cr_2S_3 .

609. При смешении растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и K_2S в осадок выпадает $\text{Al}(\text{OH})_3$. Укажите причину этого и составьте соответствующие молекулярные и молекулярно-ионные уравнения.

610. При сливании растворов CrCl_3 и Na_2CO_3 образуется осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Объясните причину и напишите соответствующие уравнения в молекулярном и молекулярно-ионном виде.

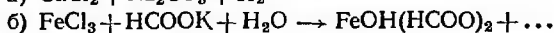
611. Составьте уравнения гидролиза солей в молекулярном и молекулярно-ионном виде: K_2SO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Al_2S_3 , CH_3COONa .

612. Подберите по два уравнения в молекулярном виде к каждому из молекулярно-ионных уравнений:

- $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{AlOH})^{2+} + \text{H}^+$
- $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HS}^-$
- $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HCN}$

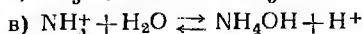
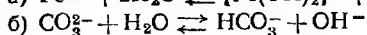
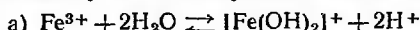
613. Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярном и молекулярно-ионном виде: а) хлорида алюминия; б) цианида натрия; в) нитрата меди; г) сульфата алюминия; д) ацетата лития.

614. Составьте в молекулярной и молекулярно-ионной форме уравнения реакций:



615. Какую реакцию должны иметь растворы следующих солей: NH_4CN , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, K_2CO_3 , ZnSO_4 , Li_2S . Ответ подтвердите соответствующими молекулярными и молекулярно-ионными уравнениями.

616. Подберите по два уравнения в молекулярном виде к каждому из молекулярно-ионных уравнений:



617. Константа диссоциации муравьиной кислоты HCOOH равна $1,77 \cdot 10^{-4}$, а гидроксида аммония — $1,77 \times 10^{-5}$. Рассчитайте константы гидролиза следующих солей: HCOONa , HCOONH_4 , NH_4NO_3 .

618. Константа диссоциации хлорноватистой кислоты HClO равна $3,0 \cdot 10^{-8}$. Найдите степень гидролиза гипохлорита натрия при следующих концентрациях: 0,0001 н.; 0,001 н.; 0,01 н.; 0,1 н.; 1 н. По полученным данным сделайте вывод о зависимости степени гидролиза от концентрации раствора.

619. Определите степень гидролиза и рН 0,005 н. KCN , $K_{\text{HCN}} = 4,9 \cdot 10^{-10}$.

620. Водородный показатель 0,003 н. раствора гипохлорита калия равен 9,5. Вычислите степень гидролиза этой соли.

621. Рассчитайте $K_{\text{гидр}}$ следующих солей: NH_4CN , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4ClO , если константы диссоциации NH_4OH , HCN , CH_3COOH и HClO соответственно равны $1,77 \cdot 10^{-5}$; $4,9 \cdot 10^{-10}$; $1,75 \cdot 10^{-5}$; $3,0 \cdot 10^{-8}$.

§ 37. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ И МЕТОДЫ ЕЕ УСТРАНЕНИЯ

Пример 1. Определение общей жесткости Ж воды по массе содержащихся в воде солей.

Рассчитайте общую жесткость воды (ммоль/л, градусы), если в 0,15 л воды содержится 16,20 мг гидрокарбоната кальция, 2,92 мг гидрокарбоната магния, 11,10 мг хлорида кальция и 9,50 мг хлорида магния.

Решение. Один градус жесткости соответствует содержанию 1 г CaO в 100 л воды. Содержание других металлов пересчитывается на количество эквивалентов CaO . Воду, жесткость которой равна до 4 ммоль/л, считают мягкой, свыше 12 ммоль/л — очень жесткой.

Выразим жесткость воды (ммоль/л) двухзарядных катионов металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и соответствующих им солей, содержащихся в 1 л воды:

$$Ж = \frac{m_1}{M_1 V} + \frac{m_2}{M_2 V} + \frac{m_3}{M_3 V} + \dots,$$

где m_1 , m_2 , m_3 — масса двухзарядных катионов металлов (или соответствующих им солей) в воде, мг; M_1 , M_2 , M_3 — молярная масса эквивалентов катионов металлов (или соответствующих им солей); V — объем воды, л.

Определяем молярные массы эквивалентов солей, обуславливающих жесткость воды:

$$\begin{array}{ll} \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 & \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \\ M/2 = 162,11/2 = 81,05 \text{ мг/моль} & M/2 = 146,34/2 = 73,17 \text{ мг/моль} \\ \text{CaCl}_2 & \text{MgCl}_2 \\ M/2 = 110,99/2 = 55,49 \text{ мг/моль} & M/2 = 95,21/2 = 47,60 \text{ мг/моль}. \end{array}$$

Общая жесткость данного образца воды равна сумме временной и постоянной жесткости и обуславливается содержанием в ней солей, придающих ей жесткость; она равна

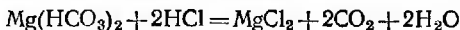
$$\begin{aligned} Ж_{\text{общ}} &= \frac{16,20}{81,05 \cdot 0,25} + \frac{2,92}{73,17 \cdot 0,25} + \frac{11,10}{55,49 \cdot 0,25} + \\ &+ \frac{9,50}{47,60 \cdot 0,25} = 0,80 + 0,16 + 0,80 + 0,80 = 2,56 \text{ ммоль/л}. \end{aligned}$$

Один градус жесткости соответствует 0,357 ммоль катионов двухзарядных металлов. Общая жесткость образца воды в градусах жесткости равна $2,560/0,357 = 7,17^\circ$. Вода данного образца считается мягкой.

Пример 2. Определение временной (гидрокарбонатной) жесткости воды по объему соляной кислоты, пошедшей на ее титрование.

Найдите временную жесткость воды, если на титрование 0,1 л образца воды, содержащей гидрокарбонат магния, израсходовано $7,2 \cdot 10^{-3}$ л 0,14 н. HCl .

Решение. При титровании воды соляной кислотой происходит следующая химическая реакция:



В соответствии с законом эквивалентов количество эквивалентов всех участвующих в химической реакции веществ должно быть одинаково. На титрование 0,1 л воды израсходовано $0,13 \cdot 7,2 \times 10^{-3}$ моль HCl . Следовательно, такое же количество ионов магния содержится в воде, т. е.

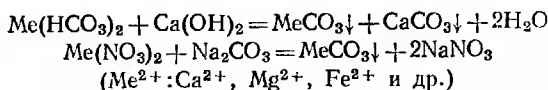
$$\begin{aligned} V_{\text{HCl}} c_{\text{HCl}} &= V_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}} \\ c_{\text{HCl}} &= \frac{V_{\text{HCl}} c_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,936 \cdot 10^{-3}}{0,10} = 0,936 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} = 9,36 \text{ ммоль}. \end{aligned}$$

Жесткость данного образца воды равна 9,36 ммоль/л (вода средней жесткости).

Пример 3. Определение временной и постоянной жесткости воды по количеству реагентов, необходимых для устранения жесткости,

Для устранения общей жесткости по известково-содовому методу к 50 л воды добавлено 7,4 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 5,3 г Na_2CO_3 . Рассчитайте временную и постоянную жесткость воды.

Решение. Добавление к воде $\text{Ca}(\text{OH})_2$ может устранить временную жесткость, а добавление Na_2CO_3 — постоянную жесткость. При добавлении этих реагентов к воде происходят следующие химические реакции:



Временную жесткость воды $J_{\text{вр}}$ измеряют количеством гидроксида кальция, участвующего в реакции, а постоянную жесткость $J_{\text{пост}}$ — количеством карбоната натрия.

$$J_{\text{вр}} = \frac{m(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{M(\text{Ca}(\text{OH})_2)V}; \quad J_{\text{пост}} = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)V};$$

$$M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = M/2 = 74,09/2 = 37,04 \text{ моль/л};$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M/2 = 106,00/2 = 53,0 \text{ моль/л}.$$

$$J_{\text{вр}} = 7400/(37,04 \cdot 50) = 4 \text{ ммоль/л};$$

$$J_{\text{пост}} = 5300/(53,0 \cdot 50) = 2 \text{ ммоль/л}.$$

Общая жесткость воды равна

$$J_{\text{общ}} = J_{\text{вр}} + J_{\text{пост}} = 4 + 2 = 6 \text{ ммоль/л (вода средней жесткости)}.$$

Пример 4. Определение обменной емкости ϵ катионита, применяемого для устранения жесткости воды.

Вычислите обменную емкость сульфогля, если через адсорбционную колонку, содержащую 50 г сульфогля, пропущено 11,35 л воды с общей жесткостью 8,5 ммоль/л (до появления катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в фильтрате).

Решение. Обменной емкостью катионита называют максимальное количество ионов (в ммоль/г и ммоль/л), поглощаемое 1 г катионита обменным путем. Объемную емкость ϵ катионита определяют из соотношения

$$\epsilon = JV/m,$$

где V — объем воды, пропущенный через катионит, л; m — масса катионита, г.

Обменная емкость сульфогля равна: $\epsilon = 8,5 \cdot 11,35/50 = 1,93$ ммоль/л.

622. Образец воды объемом 1 л содержит 48,6 мг гидрокарбоната кальция и 29,6 мг сульфата магния. Какое количество Ca^{2+} и Mg^{2+} содержится в 1 л образца воды? Чему равна общая жесткость воды?

623. Растворимость CaSO_4 в воде при 20°C равна $0,202$ г/100 г раствора. Плотность насыщенного раствора CaSO_4 1000 кг/м³. Вычислите жесткость этого раствора.

624. Чему равна жесткость (в ммоль/л и град.) $0,005$ М CaCl_2 ?

625. Жесткость некоторого образца воды обуславливается только гидрокарбонатом железа. При кипячении $0,25$ л воды в осадок выпадает 4 мг FeCO_3 . Чему равна жесткость воды?

626. На титрование $0,05$ л образца воды израсходовано $4,8 \cdot 10^{-3}$ л $0,1$ н. HCl . Чему равна карбонатная жесткость воды?

627. При определении временной жесткости на титрование $0,1$ л воды израсходовано $5,25 \cdot 10^{-3}$ л $0,101$ н. HCl . Чему равна временная жесткость воды?

628. Какую массу гашеной извести надо прибавить в $2,5$ л воды, чтобы устранить ее временную жесткость, равную $4,43$ ммоль/л?

629. Для умягчения 100 л воды потребовалось $12,72$ г Na_2CO_3 . Чему равна жесткость воды (в град. и ммоль/л)?

630. Жесткость некоторого образца воды обуславливается только нитратом кальция. При обработке $0,25$ л образца воды карбонатом натрия в осадок выпало $37,8$ мг CaCO_3 . Чему равна жесткость воды (в градусах)?

631. Общая жесткость волжской воды равна $6,52$ ммоль/л, а временная $3,32$ ммоль/л. Какую массу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и Na_2CO_3 надо взять, чтобы устранить жесткость 5 л воды?

632. Некарбонатная жесткость воды равна $3,18$ ммоль/л. Какую массу Na_3PO_4 надо взять, чтобы умягчить 1 м³ воды?

633. Чему равна постоянная жесткость воды, если для ее устранения к 25 л воды добавлено $21,6$ г бурсы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$?

634. Рассчитайте обменную емкость катионита марки КУ-2, если через адсорбционную колонку, содержащую 100 г этого ионита, пропустили 25 л воды общей жесткостью $13,6$ ммоль/л.

635. Обменная емкость катионита-пермутита $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ равна $7,2$ ммоль/л. Каково значение уstra-ненной жесткости воды, если через 200 г этого катионита пропущено 50 л воды?

636. Объемная емкость каолиновой глины составляет $13,5$ ммоль/л. Какой объем воды общей жесткостью $3,5$ ммоль/л можно профильтровать через 150 г глины для полного удаления катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} ?

РАЗДЕЛ 9

КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 38. СТРОЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ

Пример 1. Определение удельной и общей площади поверхности раздробленных частиц золя.

Вычислите удельную поверхность частиц золя золота, полученного в результате дробления 0,5 г золота на частицы шарообразной формы диаметром $7,0 \cdot 10^{-9}$ м. Плотность золота $\rho = 19\,320$ кг/м³.

Решение. Под удельной поверхностью $S_{уд}$ раздробленных частиц понимают суммарную площадь поверхности всех частиц вещества, общий объем которых составляет $1,0 \cdot 10^{-6}$ м³. Удельная поверхность $S_{уд}$ равна отношению площади поверхности раздробленных частиц S к объему раздробленного вещества V :

$$S_{уд} = S/V.$$

Если раздробленные частицы шарообразной формы, то

$$S_{уд} = 3/r,$$

где r — радиус шарообразной частицы.

Определяем объем, занимаемый 0,5 г золота:

$$V = \frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{19\,320} \text{ м}^3 = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{1,932 \cdot 10^4} \text{ м}^3 = 2,58 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3.$$

Удельная поверхность раздробленных шарообразных частиц золота равна

$$S_{уд} = \frac{3}{3,5 \cdot 10^{-9}} \text{ м}^{-1} = 0,86 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}.$$

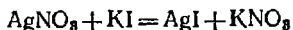
Находим общую площадь поверхности S частиц золя золота:

$$S = S_{уд}V = 0,86 \cdot 10^9 \cdot 2,58 \cdot 10^{-8} = 2,22 \text{ м}^2.$$

Пример 2. Определение заряда коллоидных частиц.

Золя иодида серебра AgI получен при добавлении к 0,02 л 0,01 н. раствора KI 0,028 л 0,005 н. AgNO₃. Определите заряд частиц полученного золя и напишите формулу его мицеллы.

Решение. При смешении растворов AgNO₃ и KI протекает реакция

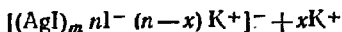


Определяем количество AgNO₃ и KI, участвующих в реакции:

$$\text{AgNO}_3: 0,005 \cdot 0,028 = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль};$$

$$\text{KI}: 0,02 \cdot 0,01 = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль}.$$

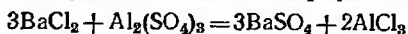
Расчет показывает, что в растворе избыток KI, следовательно, ядром коллоидных частиц золя иодида серебра будут адсорбироваться ионы I⁻ и частицы золя приобретают отрицательный заряд. Противоионами являются ионы K⁺. Формула мицеллы золя иодида серебра при условии избытка KI:



Пример 3. Определение минимального объема электролита, необходимого для получения золя,

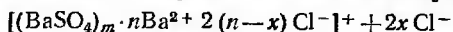
Какой объем 0,002 н. раствора BaCl_2 надо добавить к 0,03 л 0,0006 н. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, чтобы получить положительно заряженные частицы золя сульфата бария. Напишите формулу мицеллы золя BaSO_4 .

Р е ш е н и е. Образование золя BaSO_4 происходит по реакции



Если вещества в реакции участвуют в стехиометрическом соотношении, то для реакции необходимо $\frac{3 \cdot 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-3}} \text{ л} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ л}$ раствора BaCl_2 .

Для получения положительных частиц золя BaSO_4 в растворе должен быть избыток хлорида бария по сравнению с сульфатом алюминия. Следовательно, для реакции нужно взять более 0,009 л 0,002 н. раствора BaCl_2 . Формула мицеллы золя сульфата бария:



637. Определите удельную поверхность и суммарную площадь поверхности частиц золя серебра, полученного при дроблении 1,2 г серебра на частицы шарообразной формы с диаметром $1,0 \cdot 10^{-8}$ м. Плотность серебра $10\,500 \text{ кг/м}^3$.

638. Вычислите суммарную площадь поверхности шарообразных частиц золя ртути с диаметром $2,5 \cdot 10^{-8}$ м. Золь получен дроблением 5,2 г ртути. Плотность ртути $13\,546 \text{ кг/м}^3$.

639. Рассчитайте суммарную площадь поверхности частиц золя сульфида мышьяка и число частиц в 0,5 л золя, если 1 л золя содержит 2,25 г As_2S_3 . Частицы золя имеют форму кубиков с длиной ребра $1,2 \cdot 10^{-7}$ м. Плотность As_2S_3 равна 3506 кг/м^3 .

640. Аэрозоль получен распылением 0,5 кг угля в 1 м^3 воздуха. Частицы аэрозоля имеют шарообразную форму, диаметр частицы $8 \cdot 10^{-6}$ м. Определите удельную поверхность и число частиц в этом аэрозоле. Плотность угля $1,8 \text{ кг/м}^3$.

641. При пропускании избытка сероводорода в раствор соли мышьяка (III) AsCl_3 получили золь сульфида мышьяка. Учитывая условия образования, напишите формулу мицеллы золя и определите знак его заряда.

642. Золь кремниевой кислоты H_2SiO_3 был получен при взаимодействии растворов K_2SiO_3 и HCl . Напишите формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов был в избытке, если противоионы в электрическом поле движутся к катоду.

643. Напишите формулу мицеллы золя золота (ядро коллоидной частицы $[\text{Au}]_m$), полученного распылением золота в растворе NaAuO_2 .

644. Составьте формулу мицеллы золя гидроксида алюминия, полученного при глубоком гидролизе сульфата алюминия.

645. Какой объем 0,008 н. AgNO_3 надо прибавить к 0,025 л 0,016 н. раствора KI , чтобы получить отрицательно заряженные частицы золя иодида серебра. Напишите формулу мицеллы.

646. Золь бромида серебра получен путем смешивания равных объемов 0,008 н. KBr и 0,009 н. AgNO_3 . Определите знак заряда частиц золя и напишите формулу мицеллы.

647. Какой объем 0,001 М FeCl_3 надо прибавить к 0,03 л 0,002 н. AgNO_3 , чтобы частицы золя хлорида серебра в электрическом поле двигались к аноду? Напишите формулу мицеллы золя.

648. Золь гидроксида железа получен смешиванием равных объемов 0,002 н. NaOH и 0,0003 н. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Какой знак заряда имеют частицы золя? Составьте формулу мицеллы.

649. Какой объем 0,001 М AlCl_3 надо добавить к 0,02 л 0,003 М H_2S , чтобы не произошло образования золя сульфида мышьяка, а выпал осадок As_2S_3 ?

650. Какой объем 0,0025 М KI надо добавить к 0,035 л 0,003 н. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, чтобы получить золь иодида свинца и при электрофорезе противоионы двигались бы к аноду. Напишите формулу мицеллы золя.

§ 39. КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ. ПОРОГ КОАГУЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Пример 1. Вычисление порога коагуляции электролита с учетом его концентрации.

В каждую из трех колб налито по 0,01 л золя хлорида серебра. Для коагуляции золя в первую колбу добавлено 0,002 л 1 н. NaNO_3 , во вторую — 0,012 л 0,01 н. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, а третью — 0,007 л 0,001 н. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Вычислите пороги коагуляции электролитов, определите знак заряда частиц золя.

Решение. Минимальное количество электролита, прибавляемого к золю, которое может вызвать коагуляцию золя, называют порогом коагуляции c (ммоль/л).

Порог коагуляции можно вычислить по формуле

$$c = \frac{cV_{\text{эл}} 1000}{V_{\text{эл}} + V_{\text{з}}},$$

где c — молярная концентрация эквивалента электролита, моль/л; $V_{\text{эл}}$, $V_{\text{з}}$ — соответственно объем электролита и золя, л.

Вычисляем пороги коагуляции добавляемых электролитов;

$$c_{\text{NaNO}_3} = \frac{1 \cdot 0,002 \cdot 1000}{0,002 + 0,001} = \frac{2}{0,012} = 166,70 \text{ ммоль/л};$$

$$c_{\text{Ca(NO}_3)_2} = \frac{0,01 \cdot 0,012 \cdot 1000}{0,012 + 0,01} = \frac{0,12}{0,022} = 5,45 \text{ ммоль/л};$$

$$c_{\text{Al(NO}_3)_3} = \frac{0,001 \cdot 0,007 \cdot 1000}{0,007 + 0,01} = \frac{0,007}{0,017} = 0,41 \text{ ммоль/л}.$$

Добавляемые электролиты — NaNO_3 , $\text{Ca(NO}_3)_2$ и $\text{Al(NO}_3)_3$ — содержат анион NO_3^- и катионы Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} разной зарядности. Наименьший порог коагуляции у $\text{Al(NO}_3)_3$, следовательно, частицы золя хлорида серебра заряжены отрицательно.

Пример 2. Вычисление порога коагуляции электролита с учетом заряда иона-коагулятора.

Порог коагуляции раствора KNO_3 для золя гидроксида алюминия, частицы которого заряжены положительно, равен 60,0 ммоль/л. Рассчитайте порог коагуляции $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ для этого золя.

Р е ш е н и е. Коагуляцию золя вызывает тот из ионов прибавленного электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы. Коагулирующая способность иона определяется его зарядом. Чем больше заряд иона, тем больше его коагулирующая способность. Значения порогов коагуляции электролитов с одно-, двух- и трехзарядными ионами относятся как числа 29 : 11 : 1. Следовательно, порог коагуляции $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ будет в 729 раз меньше, чем у KNO_3 , т. е. $c_{\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]} = 60/729 = 0,082$ ммоль/л.

651. Пороги коагуляции золя электролитами оказались равными (ммоль/л): $c_{\text{NaNO}_3} = 250,0$, $c_{\text{Mg(NO}_3)_2} = 20,0$, $c_{\text{Fe(NO}_3)_3} = 0,5$. Какие ионы электролитов являются коагулирующими? Как заряжены частицы золя?

652. Вычислите порог коагуляции раствора сульфата натрия, если добавление 0,003 л 0,1 н. Na_2SO_4 вызывает коагуляцию 0,015 л золя.

653. Как расположатся пороги коагуляции в ряду CrCl_3 , $\text{Ba(NO}_3)_2$, K_2SO_4 для золя кремниевой кислоты, частицы которого заряжены отрицательно?

654. Какой объем 0,0002 М $\text{Fe(NO}_3)_3$ требуется для коагуляции 0,025 л золя сульфида мышьяка, если порог коагуляции $c_{\text{Fe(NO}_3)_3} = 0,067$ ммоль/л?

655. В три колбы налито по 0,1 л золя гидроксида железа. Для того чтобы вызвать коагуляцию золя, потребовалось добавить в первую колбу 0,01 л 1 н. NH_4Cl , а в другую — 0,063 л 0,01 н. Na_2SO_4 , в третью — 0,037 л 0,001 н. Na_3PO_4 . Вычислите порог коагуляции каждого электролита и определите знак заряда частиц золя.

656. Золя гидроксида меди получен при сливании 0,1 л 0,05 н. NaOH и 0,25 л 0,001 н. $\text{Cu(NO}_3)_2$. Какой из прибав-

ленных электролитов — KBr , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2CrO_4 , MgSO_4 , AlCl_3 имеет наименьший порог коагуляции?

657. Золь сульфида кадмия получен смешиванием равных объемов растворов Na_2S и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Пороги коагуляции для различных электролитов имеют следующие значения (моль/л): $C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}=265$; $C_{\text{NaCl}}=250$; $C_{\text{MgCl}_2}=290$; $C_{\text{Na}_3\text{PO}_4}=0,4$; $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}=15$; $C_{\text{AlCl}_3}=300$. Какой из электролитов — Na_2S или $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ — взят в избытке для приготовления золя?

658. Коагуляция золя иодида серебра, частицы которого заряжены отрицательно, вызывается катионами добавляемых электролитов. Порог коагуляции LiNO_3 для этого золя равен 165 ммоль/л. Вычислите порог коагуляции $\text{Ba}(\text{NP}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ для этого золя.

659. Как изменится порог коагуляции электролита для золя бромидов серебра, частицы которого заряжены положительно, если для коагуляции 0,1 л золя вместо 0,0015 л 0,1 н. K_2SO_4 взят раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$?

660. Для коагуляции 0,05 л золя сульфида мышьяка можно добавить один из следующих растворов электролитов: 0,005 л 2 н. NaCl ; 0,005 л 0,03 н. Na_2SO_4 ; 0,004 л 0,0005 н. $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. У какого из приведенных электролитов наименьший порог коагуляции?

661. Порог коагуляции AlCl_3 для золя оксида мышьяка равен 0,093 ммоль/г. Какой концентрации нужно взять раствор AlCl_3 , чтобы 0,0008 л его хватило для коагуляции 0,125 л золя?

РАЗДЕЛ 10

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

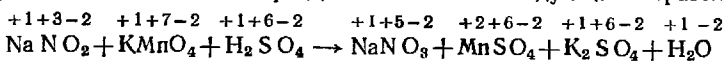
§ 40. СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ — ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Пример 1. Составление уравнений реакций межмолекулярного окисления — восстановления.

Составьте уравнение реакции окисления нитрита натрия перманганатом калия в кислой среде.

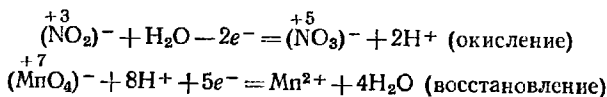
Решение. К межмолекулярным окислительно-восстановительным реакциям относятся реакции, в которых меняются степени окисления атомов элементов в молекулах (ионах) разных веществ. Например, в качестве окислителя можно использовать перманганат калия, а восстановителя — нитрат натрия,

В молекулярной форме схема реакции между NaNO_2 и KMnO_4 , протекающей в кислой среде, записывается следующим образом:

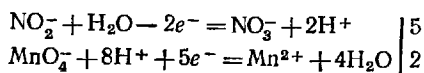


В результате определения степеней окисления атомов элементов реагирующих веществ выяснилось, что степень окисления атома азота повысилась на 2 единицы (от +3 до +5), а атома марганца понизилась на 5 единиц (от +7 до +2). Следовательно, это состояние атома азота отвечает потере двух электронов, а состояние атома марганца — принятию пяти электронов.

Изменение степеней окисления реагирующих веществ принято изображать с помощью электронно-ионных схем реакций. В электронно-ионную схему реакции кроме частиц, подвергшихся окислительно-восстановительному изменению, включаются молекулы и ионы, характеризующие среду: кислую — ион H^+ , щелочную — ион OH^- , нейтральную — молекулы воды. Электронно-ионные уравнения составляют отдельно для окислительного и восстановительного процессов. Для данной реакции электронно-ионная схема имеет вид:

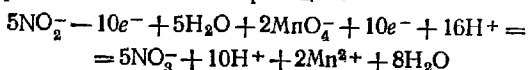


Число электронов, отдаваемых восстановителем, всегда равно числу электронов, принимаемых окислителем. Исходя из равенства отданных и принятых электронов, определяем основные коэффициенты уравнения:

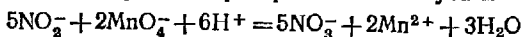


В реакции пять молей нитрита натрия окисляются двумя молями перманганата калия. Складываем алгебраически уравнения, выражающие процесс окисления и восстановления.

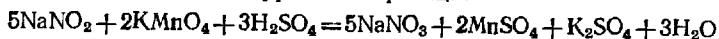
Электронно-ионный баланс реакции:



После соответствующих преобразований получаем



Окончательный вид уравнения реакции:



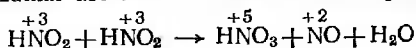
Признаком правильности подбора коэффициентов уравнения является одинаковое число атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения.

Пример 2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций диспропорционирования.

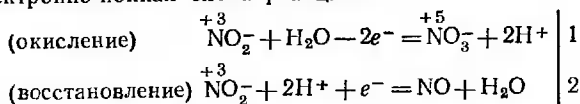
Составьте уравнение реакции диспропорционирования азотистой кислоты HNO_2 .

Решение. Реакция диспропорционирования заключается в том, что молекулы одного и того же вещества реагируют друг с

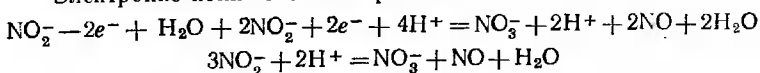
другом как окислитель и восстановитель, так как в них содержатся атомы элементов с промежуточной степенью окисления, способные отдавать и принимать электроны. Схема реакции диспропорционирования азотистой кислоты в молекулярном виде:



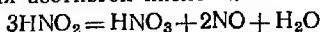
Электронно-ионная схема реакции



Электронно-ионный баланс реакции:



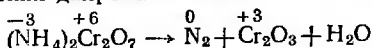
Таким образом, из каждых трех молекул азотистой кислоты в двух азот (+3) проявляет окислительные свойства, а в одной — восстановительные. Окончательный вид уравнения реакции диспропорционирования азотистой кислоты:



Пример 3. Составление уравнений реакций внутримолекулярного окисления—восстановления.

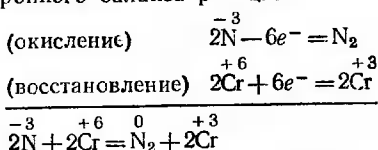
Составьте уравнение реакции внутримолекулярного окисления—восстановления дихромата аммония.

Решение. К этому виду реакций относят такие реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в составе одной и той же молекулы. Схема реакции внутримолекулярного окисления—восстановления дихромата аммония:

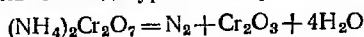


Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в отсутствие воды, применяется метод электронного баланса.

Схема электронного баланса реакции:

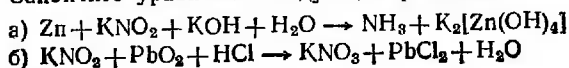


По числу атомов водорода в молекуле $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ определяем, что при разложении 1 моль дихромата аммония образуется 4 моль воды. В окончательном виде уравнение реакции:



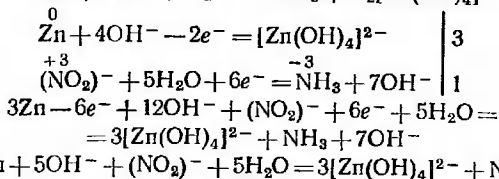
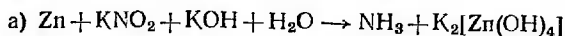
Пример 4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций с учетом влияния среды на окислительно-восстановительные свойства исходных веществ.

Закончите уравнения следующих реакций:

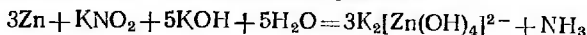


Решение. Для азотистой кислоты и ее солей характерны как окислительные, так и восстановительные свойства, так как азот в этих соединениях находится в промежуточной степени окисления. Характер среды, в которой протекает реакция с участием нитритов, а также то, с каким веществом они взаимодействуют, влияет на окислительно-восстановительные свойства нитратов.

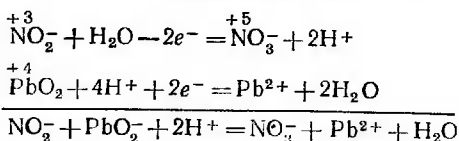
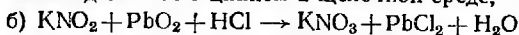
Составим для каждой из приведенных реакций электронно-ионную схему:



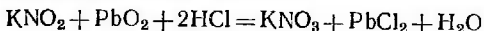
Окончательный вид уравнения реакции:



Таким образом, нитрит калия выступает в качестве окислителя при взаимодействии с цинком в щелочной среде;



Окончательное уравнение реакции:

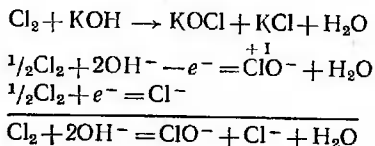


В кислой среде KNO_2 при взаимодействии с PbO_2 проявляет восстановительные свойства.

Пример 5. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций с учетом влияния концентраций раствора и температуры на окислительно-восстановительные свойства веществ.

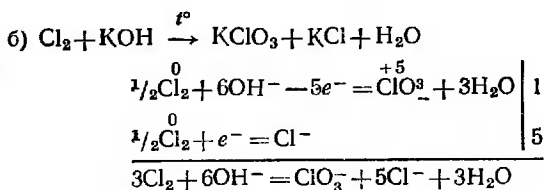
Составьте уравнения реакций взаимодействия хлора с раствором гидроксида калия, если: а) раствор KOH холодный и разбавленный; б) раствор KOH горячий и концентрированный.

Решение. Реакции взаимодействия хлора с раствором KOH будут протекать по-разному в зависимости от температуры.



В молекулярной форме:





Окончательный вид уравнения реакции:

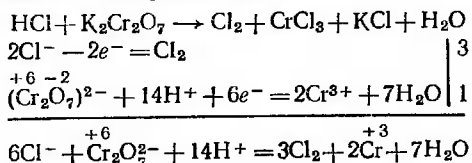


Таким образом, концентрация щелочи и температура существенно влияют на характер реакции диспропорционирования хлора: в первом случае степень окисления хлора повышается до +1, а во втором — до +5.

Пример 6. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций, когда восстановитель одновременно выполняет функцию солеобразователя.

Составьте уравнение реакции взаимодействия соляной кислоты с раствором дихромата калия.

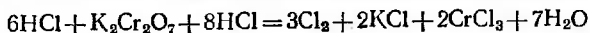
Решение. Взаимодействие соляной кислоты с дихроматом калия протекает по следующей схеме:



Таким образом, при окислении каждых шести молей HCl восстанавливается 2 моль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Соляная кислота расходуется также и на образование солей: хлорида хрома (III) и хлорида калия. По электронно-ионной схеме реакции определяем, что в реакции участвуют 14 моль HCl. На образование солей идет 8 моль HCl. Следовательно, в данном случае соляная кислота является восстановителем и солеобразователем.

В окончательном виде получают следующее уравнение реакции:



Пример 7. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций с учетом влияния концентрации окислителя и активности металла-восстановителя.

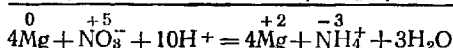
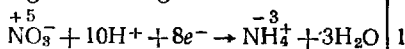
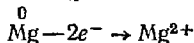
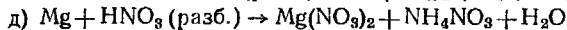
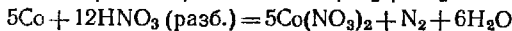
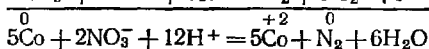
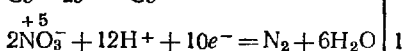
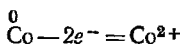
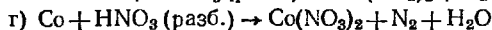
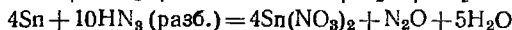
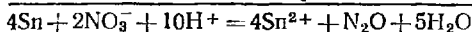
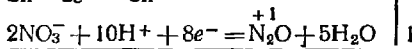
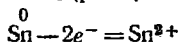
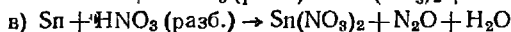
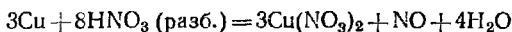
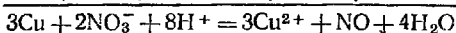
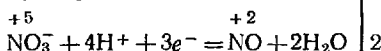
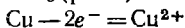
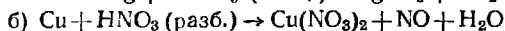
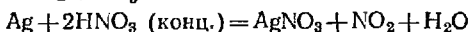
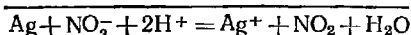
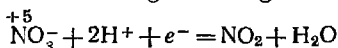
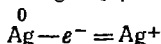
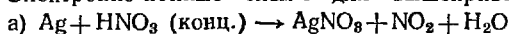
Закончите уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций с участием азотной кислоты:

- $\text{Ag} + \text{HNO}_3$ (конц.) $\rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu} + \text{HNO}_3$ (разб.) $\rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Sn} + \text{HNO}_3$ (разб.) $\rightarrow \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Co} + \text{HNO}_3$ (разб.) $\rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Mg} + \text{HNO}_3$ (разб.) $\rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Решение. Продукты взаимодействия азотной кислоты с металлами определяются ее концентрацией и активностью металла.

При действии концентрированной азотной кислоты на металлы азот (V) в HNO_3 восстанавливается до NO_2 , принимая один e^- независимо от активности металла. При действии разбавленной азотной кислоты на металлы азот в HNO_3 может понижать степень окисления от +5 до +2, 0, +1, -3 (NO , N_2O , N_2 , ион NH_4^+).

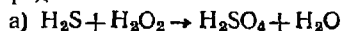
Электронно-ионные схемы для вышеприведенных реакций:



Во всех приведенных реакциях металлы — восстановители, а азотная кислота — окислитель и солеобразователь.

Пример 6. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций с участием пероксида водорода.

Составьте уравнения следующих реакций с участием пероксида водорода:

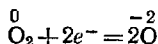




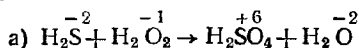
Укажите роль пероксида водорода в этих реакциях.

Решение. Для пероксида водорода характерна окислительно-восстановительная двойственность: в зависимости от партнера по реакции и от условий протекания реакции H_2O_2 может выступать в качестве окислителя и восстановителя. Степень окисления кислорода в молекуле H_2O_2 равна -1 .

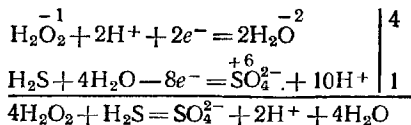
Если пероксид водорода является окислителем, то в результате реакции степень окисления кислорода уменьшается до -2 , так как два атома кислорода присоединяют два электрона:



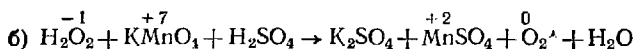
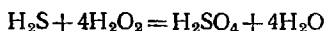
Если пероксид водорода выступает в качестве восстановителя, то степень окисления кислорода в результате реакции повышается до нуля, т. е. $\overset{-2}{\text{O}_2} - 2e^- = \overset{0}{\text{O}_2}$. Рассмотрим каждую из реакций отдельно:



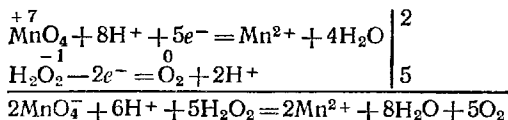
В этой реакции пероксид водорода является окислителем:



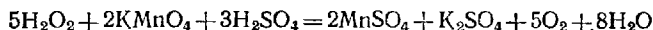
В окончательном виде уравнение реакции:



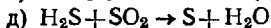
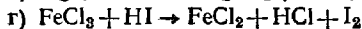
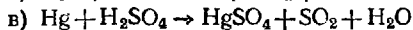
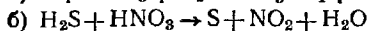
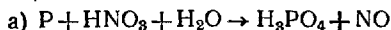
В данном случае пероксид водорода является восстановителем:



С учетом коэффициентов уравнение реакции имеет вид

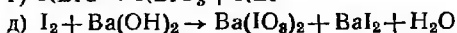
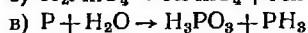
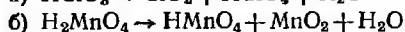
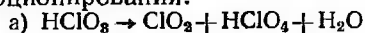


662. Составьте электронно-ионные схемы и закончите уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

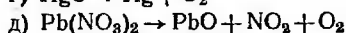
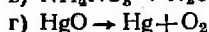
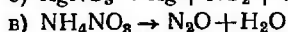
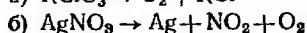
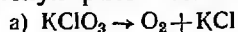


663. Напишите уравнения реакций взаимодействия между: а) нитратом марганца и диоксидом свинца в присутствии азотной кислоты; при этом нитрат марганца окисляется до марганцевой кислоты; б) иодидом водорода и азотистой кислотой, при этом азотистая кислота восстанавливается до оксида азота (II); в) медью и концентрированной азотной кислотой. Для всех реакций составьте электронно-ионные схемы и подберите коэффициенты.

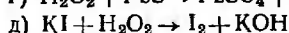
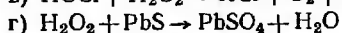
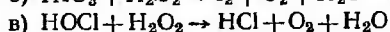
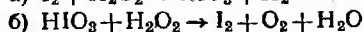
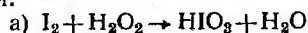
664. Составьте уравнения следующих реакций диспропорционирования:



665. Закончите уравнения следующих реакций внутри-молекулярного окисления — восстановления:

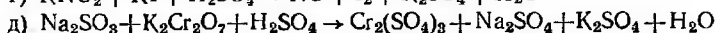
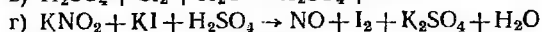
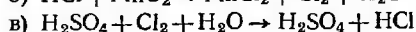
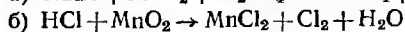
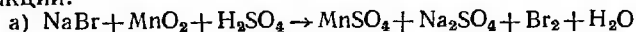


666. Составьте электронно-ионные схемы и закончите уравнения следующих реакций окисления — восстановления:



667. Напишите следующие уравнения реакций: а) сульфида кадмия с азотной кислотой, при этом образуется элементарная сера и оксид азота (II); б) алюминия с дихроматом калия в сериокислой среде, при этом дихромат калия восстанавливается до сульфата хрома (III); в) серебра с разбавленной азотной кислотой. Для всех этих реакций составьте электронно-ионные схемы и подберите коэффициенты.

668. Составьте электронно-ионные схемы и закончите уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:



669. Закончите уравнения реакций взаимодействия с азотной кислотой, причем в данном случае концентрированная HNO_3 восстанавливается до NO_2 , а разбавленная — до NO :

- а) $\text{S} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$
 б) $\text{Fe} + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \dots$
 в) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$
 г) $\text{Pb} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \dots$
 д) $\text{Au} + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) + \text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{AuCl}_4] + \dots$

670. По приведенным ниже электронно-ионным схемам составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций (в молекулярном виде):

- а) $3\text{S}^{2-} - 6e^- = 3\text{S}^0$
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
 б) $2\text{Fe}^0 - 4e^- = 2\text{Fe}^{2+}$
 $\text{O}_2 + 4e^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$
 в) $3\text{Cu}^0 - 6e^- = 3\text{Cu}^{2+}$
 $2\text{NO}_3^- + 6e^- + 8\text{H}^+ = 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$

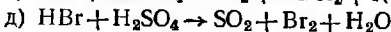
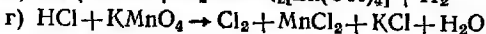
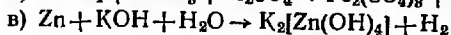
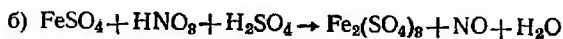
671. Напишите уравнения реакций взаимодействия между: а) углеродом и азотной кислотой, при этом углерод окисляется до CO_2 , а азотная кислота восстанавливается до NO ; б) иодидом водорода и перманганатом калия в сернокислой среде, при этом перманганат калия восстанавливается до сульфата марганца (II) и выделяется элементарный иод; в) иодидом калия и дихроматом калия в сернокислой среде, при этом выделяется элементарный иод и дихромат калия восстанавливается до сульфата хрома (III). Для всех этих реакций составьте электронно-ионные схемы и подберите коэффициенты.

672. Закончите уравнения реакций окисления — восстановления с участием KMnO_4 , учитывая при этом, что $\overset{+7}{\text{Mn}}$ в KMnO_4 в кислой среде восстанавливается до $\overset{+2}{\text{Mn}}$ в щелочной — до $\overset{+8}{\text{Mn}}$, в нейтральной — до $\overset{+4}{\text{Mn}}$:

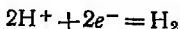
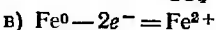
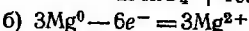
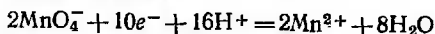
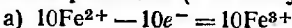
- а) $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KNO}_3 + \dots$
 б) $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \dots$
 в) $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \dots$
 г) $\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \dots$
 д) $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{S} + \dots$

673. Составьте электронно-ионные схемы и закончите уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

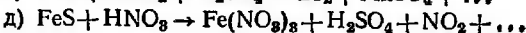
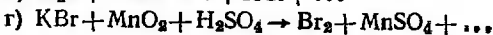
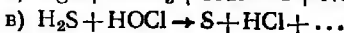
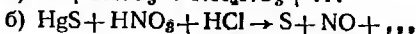
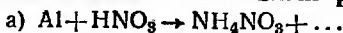
- а) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



674. По приведенным ниже электронно-ионным схемам реакций составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций (в молекулярном виде):



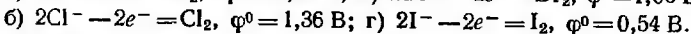
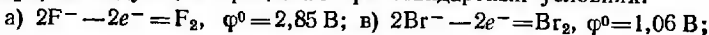
675. Закончите составление уравнений следующих окислительно-восстановительных реакций:



§ 41. НАПРАВЛЕНИЕ, ЭДС И КОНСТАНТА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Пример 1. Определение направления окислительно-восстановительной реакции по значению окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих веществ.

Можно ли в качестве окислителя в кислой среде использовать $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в следующих процессах при стандартных условиях:



Стандартный окислительно-восстановительный потенциал φ^0 системы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ равен 1,33 В.

Решение. Мерой окислительно-восстановительной способности веществ служат их окислительно-восстановительные потенциалы (их значения см. табл. 17 приложения). Чем больше алгебраическая величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала данного атома или иона, тем больше его окислительные свойства, а чем меньше алгебраическое значение окислительно-восстановительного потенциала атома или иона, тем больше его восстановительные свойства.

Для определения направления окислительно-восстановительной реакции необходимо найти ЭДС гальванического элемента, образованного из данного окислителя и восстановителя. ЭДС (E) окислительно-восстановительного гальванического элемента равна

$$E = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{вос}},$$

где $\varphi_{\text{ок}}$ и $\varphi_{\text{вос}}$ — соответственно потенциалы окислителя и восстановителя. Если $E > 0$, то данная реакция возможна. Для выяс-

нения возможности использования $K_2Cr_2O_7$ в качестве окислителя определим ЭДС следующих гальванических элементов:

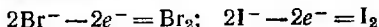
$$F_2/F^- \parallel Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+} \quad E = 1,33 - 2,85 = -1,52 \text{ В};$$

$$Cl_2/Cl^- \parallel Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+} \quad E = 1,33 - 1,36 = -0,03 \text{ В};$$

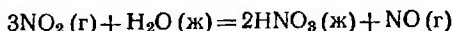
$$Br_2/Br^- \parallel Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+} \quad E = 1,33 - 1,06 = 0,27 \text{ В};$$

$$I_2/I^- \parallel Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+} \quad E = 1,33 - 0,54 = 0,79 \text{ В}.$$

Дихромат калия может быть использован в качестве окислителя только для процессов:

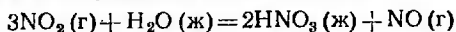


Пример 2. Определение возможности протекания окислительно-восстановительной реакции по изменению энергии Гиббса. Определите, возможна ли следующая реакция диспропорционирования:



если стандартные величины энергии Гиббса равны (кДж/моль): $\Delta G_{298}^0 NO_2(г) = 51,84$; $\Delta G_{H_2O(ж)}^0 = -237,5$; $\Delta G_{HNO_3(ж)}^0 = -110,66$; $\Delta G_{NO(г)}^0 = 86,69$.

Решение. Определяем ΔG_{298}^0 процесса:

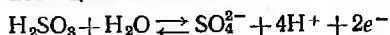


$$\Delta G_{298}^0 = 2\Delta G_{HNO_3(ж)}^0 + \Delta G_{NO(г)}^0 - 3\Delta G_{NO_2(г)}^0 - \Delta G_{H_2O(ж)}^0 = \\ = 2(-110,66) + 86,69 - 3(51,84) - (-237,5) = -52,65 \text{ кДж}.$$

Данная реакция возможна.

Пример 3. Вычисление окислительно-восстановительного потенциала * системы.

Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал системы SO_4^{2-}/SO_3^{2-} , если раствор содержит 0,001 моль/л SO_4^{2-} , 0,05 моль/л SO_3^{2-} ; 2,9 моль/л H^+ . Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы



равен 0,20 В.

Решение. Редокс-потенциал рассчитывают по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{ок}}{c_{вос}},$$

где φ^0 — стандартный окислительно-восстановительный потенциал; n — число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе; $c_{ок}$ — произведение концентраций веществ, находящихся в окисленной форме; $c_{вос}$ — произведение концентраций веществ, находящихся в восстановленной форме.

В данной системе в окисленной форме находится катион водорода и сера (VI) в ионе SO_4^{2-} , а в восстановленной форме — сера (IV)

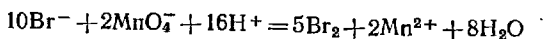
* Окислительно-восстановительный потенциал называют редокс-потенциалом от лат. reductio — восстановление и oxidatio — окисление.

в ионе SO_3^{2-} . Окислительно-восстановительный потенциал равен

$$\begin{aligned}\varphi &= 0,20 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{SO}_3^{2-}}} \\ &= 0,20 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{2,9 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-2}} = 0,20 + 0,0295 \lg 1,41 = \\ &= 0,20 - 0,0295 \cdot 0,151 = 0,19 \text{ В.}\end{aligned}$$

Пример 4. Вычисление константы равновесия окислительно-восстановительной реакции.

Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной системы при стандартных условиях:



если $\varphi_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = 1,06 \text{ В}$; $\varphi_{\text{MnO}_4^-}^0 = 1,51 \text{ В}$.

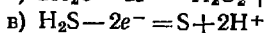
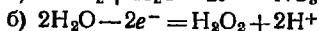
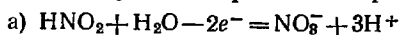
Решение. Константа равновесия K окислительно-восстановительной реакции с окислительно-восстановительными потенциалами связана соотношением

$$\lg K = \frac{(\varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{вос}}) n}{0,059}$$

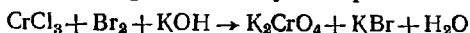
Окислителем в данной реакции является MnO_4^- , а восстановителем — Br^- . В окислительно-восстановительном процессе участвует 10 электронов. Отсюда

$$\lg K = \frac{(1,51 - 1,06) 10}{0,059} = 75,42; \quad K = 2,63 \cdot 10^{75}$$

676. Можно ли использовать KMnO_4 в качестве окислителя в следующих процессах при стандартных условиях?



677. В каком направлении будет протекать реакция



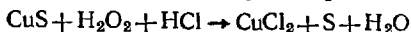
678. Возможна ли реакция между KClO_3 и MnO_2 в кислой среде?

679. Какой из окислителей — MnO_2 , PbO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — является наиболее эффективным по отношению к HCl при получении Cl_2 ?

680. Можно ли при стандартных условиях окислить в щелочной среде Fe^{2+} в Fe^{3+} с помощью хромата калия, если

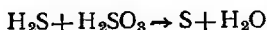
$$\varphi_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{CrO}_2^-}^0 = -0,21 \text{ В?}$$

681. В каком направлении будет протекать реакция



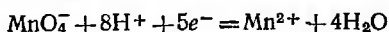
682. Можно ли при стандартных условиях окислить хлорид водорода до Cl_2 с помощью серной кислоты? Ответ подтвердите расчетом ΔG_{298}° .

683. Будет ли при стандартных условиях протекать следующая реакция:



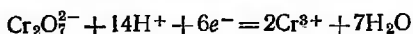
если $\Delta G_{\text{H}_2\text{SO}_3(\text{ж})}^\circ = -538,41$ кДж/моль.

684. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал для системы



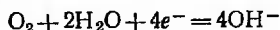
если $c_{\text{MnO}_4^-} = 10^{-5}$, $c_{\text{Mn}^{2+}} = -10,4^{\pm}$, $c_{\text{H}^+} = 0,2$ моль/л.

685. Какова концентрация ионов H^+ в растворе, если окислительно-восстановительный потенциал системы



равен 1,61 В, а концентрации ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Cr^{3+} соответственно равны 1 и 10^{-6} моль/л?

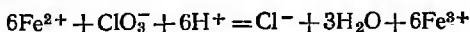
686. При каком значении рН раствора (1; 7 или 14) сильнее всего выражены окислительные свойства кислорода, если для системы



$\varphi^0 = 0,401$ В, а давление O_2 равно $1,0133 \cdot 10^5$ Па?

687. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы H^+/H_2 равен $\pm 0,0$ В. В какой среде (рН 3; 7; 13) H_2 является более сильным восстановителем, если давление H_2 равно $1,0133 \cdot 10^5$ Па.

688. Рассчитайте потенциал окислительно-восстановительной системы



если рН 3,5, а концентрации ионов Fe^{2+} , ClO_3^- , Cl^- и Fe^{3+} соответственно равны (моль/л): 10^{-2} , 10^{-1} , 1,0 и 1,5.

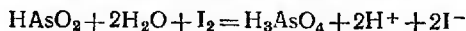
689. Вычислите при стандартных условиях потенциал окислительно-восстановительной системы, $\text{S}^0/\text{H}_2\text{S}$ и NO_3^-/NO . Напишите уравнение протекающей реакции.

690. При какой концентрации хромита калия будет протекать реакция



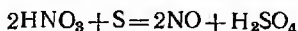
если потенциал этой системы 1,1 В, отношение концентраций $c_{\text{H}_2\text{O}_2} : c_{\text{OH}^-}$ равно 1 : 5, концентрация K_2CrO_4 0,1 моль/л, $\varphi_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{CrO}_2^-} = -0,21$ В; $\varphi_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,9$ В?

691. При каком отношении концентраций H_3AsO_4 и HAsO_2 потенциал окислительно-восстановительной системы



станет равным 0,05 В, если $c_{\text{I}_2} = 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{I}^-} = 0,1$ моль/л, а рН раствора 2,5?

692. Рассчитайте константу равновесия реакции



если концентрация HNO_3 равна 10 моль/л, соотношение $c_{\text{SO}_4^{2-}} : c_{\text{S}} = 10^{-6} : 1$, давление $5,066 \cdot 10^4$ Па.

693. Рассчитайте для стандартных условий константу равновесия реакции



§ 42. МОЛЯРНЫЕ МАССЫ ЭКВИВАЛЕНТОВ ВЕЩЕСТВ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

Пример 1. Вычисление молярной массы эквивалентов окислителя и восстановителя.

Вычислите молярную массу эквивалента хромата калия K_2CrO_4 как окислителя, если K_2CrO_4 восстанавливается до KCrO_2 .

Решение. При восстановлении K_2CrO_4 степень окисления хрома понизится до +3. Молярная масса эквивалента окислителя равна частному от деления молярной массы окислителя на число электронов, идущих на восстановление:

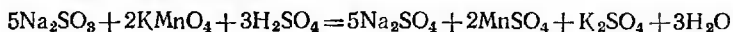
$$M(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 194,20/3 = 64,73 \text{ г/моль.}$$

Аналогично рассчитывают молярную массу эквивалента восстановителя при делении его молярной массы на число электронов, идущих на окисление.

Пример 2. Определение количества восстановителя, участвующего в реакции.

Какая масса сульфита натрия Na_2SO_3 потребуется для восстановления 0,05 л 0,1 н. KMnO_4 в присутствии серной кислоты?

Решение. Реакция взаимодействия между Na_2SO_3 и KMnO_4 протекает по уравнению



В этой реакции KMnO_4 , являясь окислителем, принимает $5e^-$, следовательно, молярная масса эквивалента KMnO_4 равна

$$M(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/5 = 158,04/5 = 31,61 \text{ г/моль.}$$

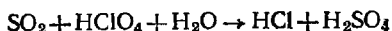
Масса KMnO_4 , содержащегося в 0,05 л 0,1 н. раствора равна, $3,161 \cdot 0,05 = 0,158$ г, т. е. в реакции участвует $0,158/158 = 0,001$ моль KMnO_4 .

В соответствии с уравнением находим, что в реакции участвует 0,0025 моль Na_2SO_3 ; $M(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 126,04$ г/моль.

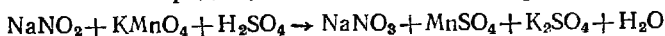
Таким образом, для восстановления 0,05 л 0,1 н. раствора KMnO_4 потребуется $126,04 \cdot 0,0025 = 0,315$ г Na_2SO_3 .

694. Вычислите молярную концентрацию эквивалента дихромата калия ($\omega=10\%$, $\rho=1070\text{ кг/м}^3$), если дихромат-ион восстанавливается до хрома (III).

695. В 1 л раствора содержится 10 г HClO_4 . Вычислите *молярную концентрацию эквивалента HClO_4 исходя из реакции*

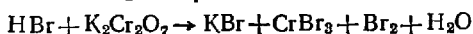


696. Какой объем 0,25 н. KMnO_4 потребуется для окисления в кислой среде 0,05 л 0,2 М NaNO_2 по реакции



697. Какова молярная концентрация эквивалента KBrO в 1,5 М растворе: а) как восстановителя, если KBrO окисляется в KBrO_3 ; б) как окислителя, если KBrO восстанавливается до KBr ?

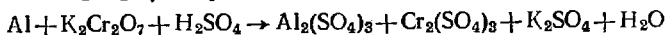
698. Какой объем 2 н. HBr необходим для взаимодействия с 0,25 моль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



Какой объем брома при этом выделится?

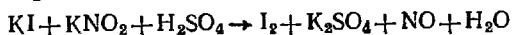
699. Чему равна молярная масса эквивалента перманганата калия как окислителя, если это вещество в процессе реакции восстанавливается: а) до сульфата марганца (II); б) до диоксида марганца; в) до манганата калия K_2MnO_4 ?

700. Какую массу Al можно окислить с помощью 0,1 л 0,25 н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ по реакции



701. Какую массу CdS можно растворить в 0,05 л 0,5 н. HNO_3 . Какой объем NO (н. у.) выделится?

702. К подкисленному раствору KI добавлено 0,04 л 0,3 н. KNO_2 :



Вычислите массу выделившегося иода и объем NO .

РАЗДЕЛ 11

СПЛАВЫ И ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ

§ 43. ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Пример 1. Определение числа степеней свободы в гетерогенной равновесной системе.

Найдите число степеней свободы в системе свинец — висмут, если из расплава Pb—Bi будут выпасть кристаллы Bi .

Решение. Под числом степеней свободы в равновесной гетерогенной системе понимают условия (температуру, давление, концентрацию веществ), которые можно произвольно изменять, не нарушая равновесия системы и не изменяя числа фаз в системе. Число степеней свободы S в равновесной гетерогенной системе подсчитывается с помощью правила фаз:

$$S = K - \Phi + 2,$$

где K — число независимых компонентов системы; Φ — число фаз в системе. Для систем, состоящих только из твердых и жидких фаз, давление не учитывается, и правило фаз имеет вид

$$S = K - \Phi + 1$$

В данной системе число независимых компонентов — 2 (свинец и висмут), две фазы — расплав и кристаллы висмута. Число степеней свободы в этой гетерогенной системе: $S = 2 - 2 + 1 = 1$. Эта система имеет одну степень свободы, поэтому до известного предела можно изменять температуру или концентрацию компонентов системы, не нарушая равновесия системы.

Пример 2. Вычисление процентного состава эвтектики.

Сплав содержит 30 % Pb и 70 % Sb. В 800 г сплава содержится 524 г свинца в виде кристаллов, вкрапленных в эвтектику. Рассчитайте состав эвтектики.

Решение. *Эвтектика* — механическая неоднородная смесь, состоящая из мелких кристаллов двух компонентов сплава, образовавшаяся в результате одновременной кристаллизации обоих компонентов. Эвтектическому сплаву Sb—Pb отвечает следующая диаграмма плавкости (рис. 14). Над линией *AEB* — область жидкого раствора; точка *A* — температура плавления чистой сурьмы; точка *B* — температура плавления чистого свинца; область *KAЕ* — жидкий сплав с кристаллами сурьмы; область *BEL* — жидкий сплав с кристаллами свинца; *E* ($t = 246^\circ\text{C}$) — точка кристаллизации эвтектики. Этот сплав имеет самую низкую температуру кристаллизации. Ниже линии *KEL* сплав находится в твердом состоянии.

Находим массу каждого металла, содержащуюся в 800 г сплава:

$$m_{\text{Pb}} = 800 \cdot 0,3 = 240 \text{ г}; \quad m_{\text{Sb}} = 800 \cdot 0,7 = 560 \text{ г}.$$

Масса эвтектического сплава равна: $800 - 524 = 276$ г. Таким образом, эвтектика содержит 240 г Pb и 36 г Sb. По массам сурьмы и свинца, содержащимся в эвтектическом сплаве, определяем состав эвтектики:

$$\text{Pb} = \frac{240}{276} 100 = 87 \%, \quad \text{Sb} = \frac{36}{276} 100 = 13 \%.$$

Пример 3. Определение температуры затвердевания и плавления сплавов, образующих твердые растворы.

Определите температуру затвердевания и плавления сплава, содержащего 25 % Ag и 75 % Au.

Решение. Твердые растворы образуют компоненты сплавов, неограниченно растворяющиеся друг в друге как в жидком, так и в твердом состояниях и не образующие между собой при этом химических соединений. Серебро и золото образуют при сплавлении твердый раствор. Сплаву Ag—Au отвечает диаграмма плавкости (рис. 15). Кривая *ABC* отвечает температуре плавления сплавов; кривая *ADC* — температуре затвердевания сплавов. Точка *K*

на оси абсцисс соответствует сплаву, содержащему 25 % Ag и 75 % Au. Из точки K проводим прямую, параллельную оси ординат, до пересечения с кривой плавления и затвердевания в точках B и D . Из точек B и D проводим прямые, параллельные оси абсцисс, до пересечения с осью ординат в точках B_1 и D_1 . Точка D_1 соот-

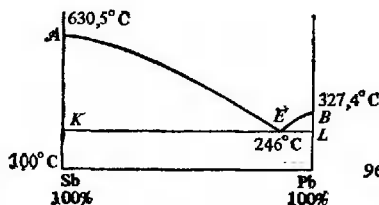


Рис. 14

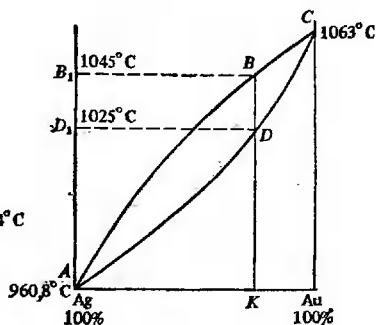


Рис. 15

ветствует температуре затвердевания сплава, которая равна 1025°C . Температура полного плавления сплава равна 1045°C (точка B_1).

Пример 4. Определение состава твердой и жидкой фаз при определенной температуре.

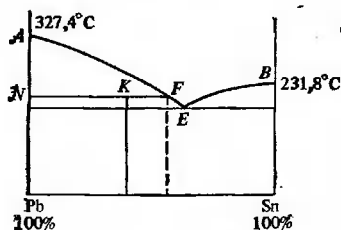


Рис. 16

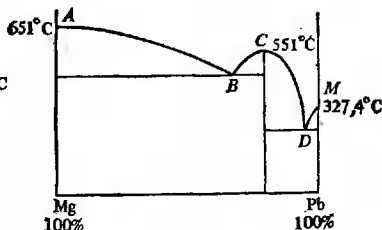


Рис. 17

Найдите состав жидкой и твердой фаз в системе, содержащей 60 % Pb и 40 % Sn при 200°C . Какова масса твердой фазы, выделившейся при этой температуре из 5 кг сплава?

Решение. На диаграмме плавкости для сплава Pb—Sn (рис. 16) данному составу и данной t° соответствует точка K , через которую проведем прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с кривой AE и ординатой, соответствующей чистому Pb. Точка F отвечает составу жидкой фазы, а точка N — твердой фазы. Жидкая фаза имеет состав: 55 % Sn, 45 % Pb. Твердая фаза представляет собой чистый свинец.

Массы твердой m_T и жидкой $m_{ж}$ фаз в сплаве данного состава при данной t° определяют по «правилу рычага»: массы твердой и жидкой фаз обратно пропорциональны длинам отрезков между точкой, выражающей состояние данной системы, и точками, опре-

деляющими состав твердой и жидкой фаз:

$$m_T/m_{ж} = KF/NK.$$

Общая масса сплава 5 кг, тогда $m_{ж} = 5 - m_T$. Выразим длины отрезков: $NK = 40$, $KF = 15$. Тогда $m_T/5 - m_T = 15/40$; $40m_T = 75 - 15m_T$; $55m_T = 75$; $m_T = 75/55 = 1,36$ кг.

Таким образом, при 200°C из 5 кг сплава выделяется 1,36 кг свинца (твердой фазы).

Пример 5. Определение формулы интерметаллического соединения, образующегося при сплавлении металлов.

По диаграмме плавкости системы $\text{Pb}-\text{Mg}$ определите формулу интерметаллического соединения, образуемого этими металлами. Какова масса химического соединения, содержащегося в 500 г сплава состава 40 % Pb и 60 % Mg ?

Решение. Интерметаллическое соединение образуется в тех случаях, если компоненты данной системы химически взаимодействуют между собой и в жидком состоянии полностью растворимы друг в друге, а в твердом состоянии совершенно нерастворимы. Максимум на кривой $ABCDM$ (точка C) отвечает температуре плавления интерметаллического соединения, образованного магнием и свинцом (рис. 17). Температура плавления интерметаллического соединения равна 551°C . Из диаграммы плавкости видно, что интерметаллическое соединение содержит 80 % Pb и 20 % Mg . Обозначим формулу интерметаллического соединения через Mg_xPb_y , тогда

$$x:y = \frac{20}{24,305} : \frac{80}{207,29} = 0,82:0,39 = 2:1,$$

где 24,305 и 207,29 — соответственно атомные массы Mg и Pb .

Формула интерметаллического соединения: Mg_2Pb . В сплаве Mg больше, чем в составе химического соединения. Свинец полностью входит в состав химического соединения. В 500 г сплава содержится $500 \cdot 0,4 = 200$ г свинца. По массе свинца определяем массу химического соединения: $200/0,8 = 250$ г.

703. Найдите число степеней свободы в системе свинец — серебро, если из расплава $\text{Pb}-\text{Ag}$ одновременно выделяются кристаллы свинца и серебра.

704. Из скольких фаз состоит сплав, содержащий 20 % Bi и 80 % Cd при 250°C ? Сколькими степенями свободы обладает эта система (см. диаграмму плавкости, рис. 18)?

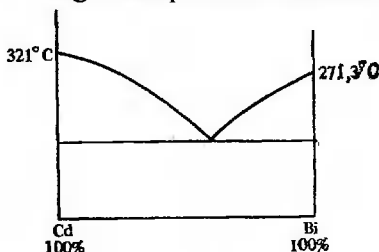


Рис. 18

705. Сплав содержит 24 % Cd и 76 % Bi . В 1 кг сплава содержится 400 г кадмия в виде кристаллов, вкрапленных в эвтектику. Определите процентный состав эвтектики.

706. Эвтектика сплава Ag — Cu имеет состав: 28 % Cu и 72 % Ag. Какая масса эвтектики содержится в 750 г твердого сплава, если сплав содержит 63 % Cu и 37 % Ag?

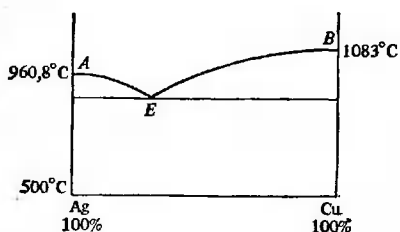


Рис. 19

707. По диаграмме плавкости (рис. 19) найдите состав жидкой и твердой фаз в системе, содержащей 50 % Ag и 50 % Cu при 900 °С. Какая масса твердой фазы выделится из 1,5 кг сплава при этой температуре?

708. По диаграмме плавкости сплава Bi — Pb (рис. 20) определите состав жидкой и твердой фаз для системы, содержащей 55 % Pb и 45 % Bi при 150 °С. Какая масса

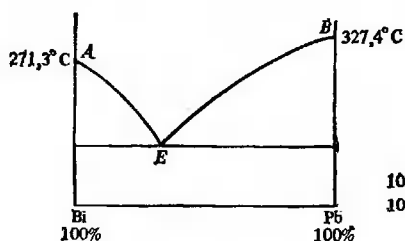


Рис. 20

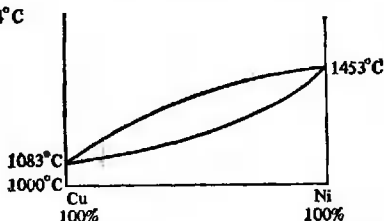


Рис. 21

твердой фазы выделится при кристаллизации 300 г этого сплава при данной температуре?

709. Сколькими степенями свободы обладает система, содержащая 40 % Cu и 60 % Ag (см. диаграмму плавкости задачи 707) при 800 °С?

710. Определите температуру затвердевания и плавления сплава, содержащего 60 % Ni и 40 % Cu (см. диаграмму плавкости, рис. 21).

711. При какой температуре будет затвердевать и плавиться сплав, содержащий 80 % Au и 20 % Pt? Определите число степеней свободы для сплава данного состава при 1200 °С (см. диаграмму плавкости, рис. 22).

712. По диаграмме плавкости системы Mg — Zn (рис. 23) определите формулу интерметаллического соединения, образуемого этими металлами. Какова масса химического со-

единения, содержащегося в 250 г сплава состава: 40 % Zn и 60 % Mg?

713. По диаграмме плавкости системы Ni — Sb (рис. 24) установите формулы интерметаллических соединений, образуемых при сплавлении этих металлов.

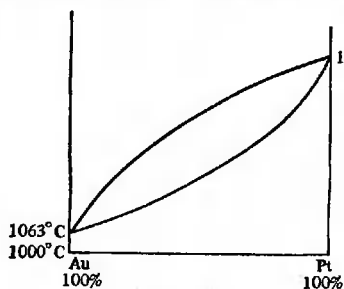


Рис. 22

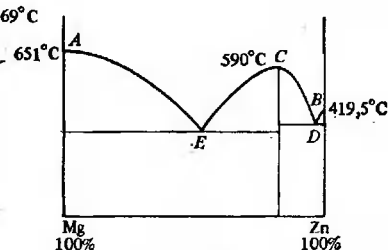


Рис. 23

714. При сплавлении лантан и таллий образуют интерметаллическое соединение, имеющее состав: 42 % Tl и 58 % La. Установите формулу этого соединения. Какой из метал-

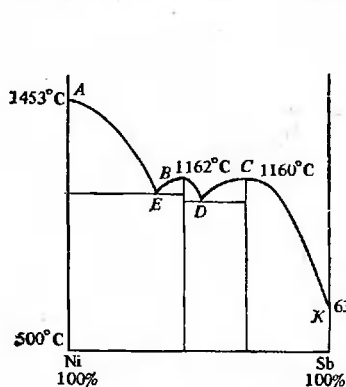


Рис. 24

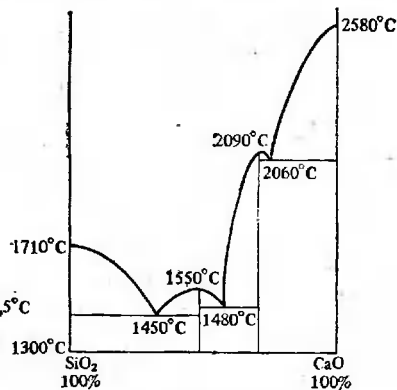


Рис. 25

лов находится в свободном состоянии при охлаждении жидкого сплава, содержащего 30 % Tl и 70 % La? Какая масса этого металла содержится в 750 г сплава?

§ 44. ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Пример 1. Установление вида диаграммы плавкости системы. Начертите диаграмму плавкости системы CaO—SiO₂ по следующим данным:

CaO, %	0	20	32	49	57	71	75	100
t, °C	1710	1600	1450	1550	1480	2090	2060	2580

Определите состав химических соединений, образующихся при сплавлении этих оксидов.

Решение. По приведенным данным строим диаграмму плавкости, откладывая по оси ординат температуру, а по оси абсцисс содержание SiO₂ и CaO в сплаве (в %), причем содержание CaO увеличивается по оси абсцисс слева направо, а для SiO₂ — справа налево. Диаграмма плавкости системы SiO₂—CaO приведена на рис. 25.

Два максимума на диаграмме плавкости при 1550 и 2090 °C отвечают химическим соединениям, состав которых следующий: 1550 °C — 49 % CaO и 50 % SiO₂; 2090 °C — 71 % CaO и 29 % SiO₂.

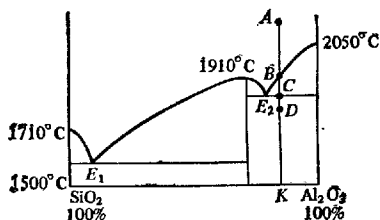


Рис. 26

щего 85 % Al₂O₃ и 15 % SiO₂. Найдите число степеней свободы при этом.

Решение. Сплаву, содержащему 85 % Al₂O₃ и 15 % SiO₂, на диаграмме плавкости соответствует ордината ABCDK. Изменение числа фаз и степеней свободы при охлаждении этого сплава рассмотрим в точках A, B, C, D, K.

В точке A (t=2100 °C) начинается охлаждение сплава, в точке A — жидкая фаза. Число степеней свободы:

$$C = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2.$$

Можно произвольно менять состав и температуру расплава.

В точке B (t=1930 °C) начинается кристаллизация Al₂O₃, в точке B — две фазы: жидкий расплав и кристаллы Al₂O₃. Число степеней свободы:

$$C = 2 - 2 + 1 = 1,$$

т. е. каждой температуре отвечает определенный состав расплава.

В точке C (t=1850 °C) начинается и заканчивается кристаллизация эвтектического сплава. В точке C три фазы: жидкий расплав, кристаллы Al₂O₃ и кристаллы эвтектики. Число степеней свободы:

$$C = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Это означает, что температура и составы фаз имеют определенное значение. Изменение температуры влечет за собой изменение состава фазы. В точке D (t=1800 °C) продолжается охлаждение твердых фаз. В точке D две фазы — кристаллы Al₂O₃ и эвтектика. Число степеней свободы:

$$C = 2 - 2 + 1 = 1,$$

т. е. каждой температуре соответствует определенный состав твердых фаз.

715. По следующим данным:

SiO ₂ , %	0	6	8	13	16	22	29	100
t, °C	890	800	710	740	716	760	726	1710

начертите диаграмму плавкости для системы PbO — SiO₂. Определите состав и формулы химических соединений, образующихся при сплавлении PbO и SiO₂.

716. По диаграмме состояния системы PbO — SiO₂ (см. задачу 715) установите, сколько фаз образуется при охлаждении расплава, содержащего 10 % SiO₂ и 90 % PbO при температурах (°C): 750, 730, 710 и 600. Определите число степеней свободы при этом.

717. Диаграмма плавкости системы Fe — Si имеет вид (рис. 27). Установите формулу химического соединения, образующегося при сплавлении Fe и Si. Определите содержание жидкой и твердой фаз для 25 кг сплава 70 % Si и 30 % Fe при 1300 °C.

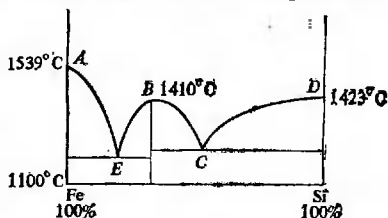


Рис. 27

718. Рассчитайте массу образовавшейся эвтектики E (см. диаграмму плавкости задачи 717) при охлаждении 150 г расплава, содержащего 80 % Fe, до полного затвердевания.

719. Постройте диаграмму плавкости для системы SrO — SiO₂, если температура плавления SrO 2430 °C, а SiO₂ 1710 °C. Температуры эвтектик соответственно равны 1588 и 1399 °C. В первой эвтектике содержится 33 % SiO₂, а во второй — 57 % SiO₂. Образованию химического соединения соответствует минимум на кривой при 1605 °C. В химическом соединении содержится 38 % SiO₂. Определите, сколько степеней свободы имеют следующие составы при температурах:

SiO ₂ , %	60	80	90
t, °C	1700	1560	1399

720. По диаграмме плавкости для системы SrO — SiO₂ (см. задачу 719) установите формулу химического соединения. Рассчитайте массу этого соединения в 1,3 кг сплава, содержащего 60 % SrO.

721. При сплавлении NaF и AlF₃ образуется химическое соединение, содержащее 26 % AlF₃. Установите формулу химического соединения и рассчитайте его массу в 650 г сплава, содержащего 80 % NaF.

722. Начертите диаграмму плавкости для системы NaCl — AgCl на основании следующих данных:

NaCl, %	100	80	60	40	20	0
t , °C, начала кристаллизации ;	801	732	669	597	516	455
t , °C, конца кристаллизации .	801	680	576	503	470	455

Определите температуру затвердевания и плавления сплава, содержащего 15 % AgCl.

РАЗДЕЛ 12

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

§ 45. РЯД СТАНДАРТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ (НАПРЯЖЕНИЙ) МЕТАЛЛОВ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Пример 1. Вычислите электродные потенциалы металлов. Определите электродный потенциал цинка, опущенного в раствор его соли с концентрацией ионов Zn^{2+} 0,001 моль/л.

Решение. Вычисление электродного потенциала φ производят по уравнению Нернста

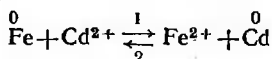
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg c,$$

где φ^0 — стандартный электродный потенциал; n — число электронов, участвующих в обратимо протекающем окислительно-восстановительном процессе; c — концентрация катионов металла в растворе, моль/л; стандартный электродный потенциал цинка $\varphi_{Zn^0/Zn^{2+}}^0$ равен $-0,76$ В. Отсюда

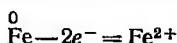
$$\varphi_{Zn^0/Zn^{2+}}^0 = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,76 - 0,0295 \cdot 3 = -0,85 \text{ В.}$$

Пример 2. Определите возможности протекания реакции в гальваническом элементе.

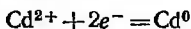
Исходя из значений стандартных электродных потенциалов и ΔG_{298}^0 , укажите, можно ли в гальваническом элементе осуществить следующую реакцию:



Решение. Составим гальванический элемент, работающий по этой реакции. Происходит окисление атомов железа

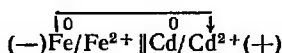


и восстановление ионов кадмия



В гальваническом элементе отрицательным будет железный электрод, а положительным — кадмиевый. Схема гальванического эле-

мента:



Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов (см. табл. 17 приложения), определяем ЭДС этого гальванического элемента:

$$E = \varphi_{\text{ок}}^0 - \varphi_{\text{вос}}^0 = \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 - \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = 0,40 - (-0,44) = 0,04 \text{ В.}$$

Изменение энергии Гиббса ΔG_{298}^0 с ЭДС элемента связано соотношением

$$\Delta G_{298}^0 = -nFE,$$

где n — число электронов, принимающих участие в реакции; F — постоянная Фарадея ($9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль); E — ЭДС гальванического элемента. Следовательно,

$$\Delta G_{298}^0 = -2 \cdot 96500 \cdot 0,04 = -7720 \text{ Дж.}$$

Так как $\Delta G_{298}^0 < 0$, то данную реакцию можно осуществить в гальваническом элементе. Реакция в направлении 1 протекает самопроизвольно.

Пример 3. Определение ЭДС гальванического элемента с учетом концентрации растворов.

Определите ЭДС гальванической цепи: $\text{Fe}/0,1\text{MFeSO}_4 \parallel 0,01\text{N. NaOH}/\text{H}_2, \text{Pt}$; степени электролитической диссоциации FeSO_4 и NaOH соответственно равны 60 и 100 %.

Решение. Для определения ЭДС этого гальванического элемента необходимо определить концентрацию ионов Fe^{2+} в $0,1\text{M FeSO}_4$ и концентрацию ионов H^+ в $0,01\text{N. NaOH}$:

$$c_{\text{ион}} = c_{\text{электр}} \alpha; \quad c_{\text{Fe}^{2+}} = 0,1 \cdot 0,6 = 0,06 \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов OH^- и H^+ в $0,01\text{N. NaOH}$; $c_{\text{OH}^-} = 0,01 \cdot 1 = 0,01$ моль/л; $c_{\text{H}^+} = 10^{-14}/10^{-2} = 10^{-12}$ моль/л.

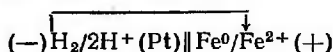
Электродный потенциал железа:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 &= -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg 6 \cdot 10^{-2} = \\ &= -0,44 + \frac{0,059}{2} (-1,2218) = -0,476 \text{ В.} \end{aligned}$$

Электродный потенциал водородного электрода:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-12} = -0,059 \cdot 12 = -0,708 \text{ В.}$$

В соответствии со значениями электродных потенциалов работает следующая гальваническая цепь:

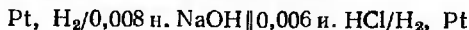


электродвижущая сила которой равна

$$\Delta E = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,476 - (-0,708) = 0,232 \text{ В.}$$

Пример 4. Определение ЭДС гальванической цепи с учетом активной концентрации ионов.

Вычислите ЭДС газодородной цепи



если коэффициенты активности ионов равны: $f_{\text{H}^+} = 0,944$; $f_{\text{OH}^-} = 0,916$. Степень диссоциации приведенных электролитов принять равной 100 %.

Решение. Сначала определяем концентрации ионов H^+ и OH^- в растворах HCl и NaOH , моль/л: $c_{\text{H}^+} = 6 \cdot 10^{-3}$; $c_{\text{OH}^-} = 8 \cdot 10^{-3}$. Активности ионов равны $a = f \cdot c$. Следовательно,

$$a_{\text{H}^+} = 6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,944 = 5,664 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$a_{\text{OH}^-} = 8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,916 = 7,328 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

По активности ионов OH^- определяем активность ионов H^+ в растворе NaOH :

$$a_{\text{H}^+} = 10^{-14} / (7,328 \cdot 10^{-3}) = 0,136 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}.$$

По уравнению Нернста вычисляем потенциалы водородных электродов раствора NaOH :

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg 0,136 \cdot 10^{-11} = 0,059 (1,1335 - 11) =$$

$$= 0,059 (-0,8665 - 11) = -0,059 \cdot 11,8665 = -0,700 \text{ В};$$

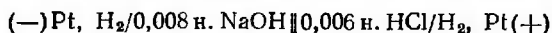
раствора HCl :

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg 5,664 \cdot 10^{-3} = 0,059 (0,7531 - 3) =$$

$$= -0,059 \cdot 2,2469 = -0,133 \text{ В}.$$

Отрицательным является электрод, погруженный в раствор NaOH , а положительным — в раствор HCl .

Гальваническая цепь работает по следующей схеме:

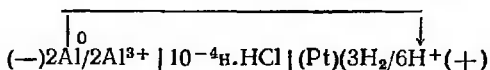


Электродвижущая сила, возникающая при работе этой гальванической цепи, равна

$$\Delta E = -0,133 - (-0,700) = 0,567 \text{ В}.$$

Пример 5. Определение ЭДС гальванического элемента с учетом поляризации электродов.

Как изменится ЭДС при работе гальванического элемента



если в процессе работы концентрация ионов Al^{3+} меняется от 0,003 до 0,1 моль/л. Перенапряженне η водорода на платине равно 0,09 В. Чему равна концентрационная поляризация анода?

Решение. Перенапряжением η называют повышение потенциала разрядки ионов по сравнению со значением стандартного потенциала в равновесных условиях. Значения η для выделения водорода и кислорода на некоторых металлах см. в табл. 18 и 19 приложения. Сначала определяют начальные электродные потен-

циалы анода и катода гальванического элемента:

$$\varphi'_{\text{Al}^3+/\text{Al}^0} = -1,66 + \frac{0,059}{3} \lg 3 \cdot 10^{-3} = -1,66 + 0,019 (-2,5229) = -1,71 \text{ В.}$$

$$\varphi'_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00 \pm \frac{0,059}{1} \lg 10^{-4} = -0,23 \text{ В.}$$

Начальная ЭДС гальванического элемента равна

$$\Delta E_1 = \varphi'_{\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi'_{\text{Al}^3+/\text{Al}^0} = -0,23 - (-1,71) = 1,48 \text{ В.}$$

Концентрационная поляризация определяется следующим образом:

$$E_{\text{поляризация}} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_2}{c_1},$$

где c_1 и c_2 — соответственно меньшая и большая концентрация иона, моль/л.

Для алюминиевого электрода концентрационная поляризация равна

$$E_{\text{поляризация}} = \frac{0,059}{3} \lg \frac{1}{0,003} = 0,019 \cdot 1,5229 = 0,029 \text{ В.}$$

С учетом концентрационной поляризации потенциал алюминиевого электрода равен: $\varphi = -1,71 + 0,029 = -1,68 \text{ В.}$

Потенциал катода с учетом значения перенапряжения выделения водорода на платине равен: $\varphi = -0,23 - 0,09 = -0,32 \text{ В.}$

Конечная ЭДС гальванического элемента равна

$$E_2 = -0,32 - (-1,68) = 1,36 \text{ В.}$$

ЭДС гальванического элемента в процессе работы уменьшилась на $1,48 - 1,36 = 0,12 \text{ В.}$

723. Какая масса технического железа, содержащего 18 % примесей, требуется для вытеснения из раствора сульфата никеля (II) 7,42 г никеля?

724. В раствор нитрата серебра опущена медная пластинка массой 28 г. По окончании реакции пластинка была вынута из раствора, обмыта, высушена и взвешена. Масса ее оказалась 32,52 г. Какая масса AgNO_3 была в растворе?

725. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых цинк — отрицательный электрод, в другом — положительный.

726. Определите значение электродного потенциала меди, погруженной в 0,0005 н. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

727. Электродный потенциал цинка, погруженного в 0,2 н. ZnSO_4 , равен 0,80 В. Определите кажущуюся степень диссоциации ZnSO_4 в растворе указанной концентрации.

728. Вычислите потенциал водородного электрода, если c_{H^+} в растворе равна $3,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

729. Вычислите потенциал железного электрода, опущенного в раствор, содержащий 0,0699 г FeCl_2 в 0,5 л.

730. Потенциал водородного электрода равен — 0,145 В. Определите рН раствора и активность ионов водорода в растворе. Коэффициент активности иона H^+ равен 0,975.

731. Что является окислителем и восстановителем в гальваническом элементе, составленном из олова и серебра, которые погружены в нормальные растворы их солей? Составьте схему соответствующего гальванического элемента. Исходя из величин стандартных электродных потенциалов и значения ΔG_{298}° , укажите, можно ли осуществить данную реакцию в гальваническом элементе?

732. Как должны быть составлены гальванические элементы, чтобы в них протекали реакции:

- а) $\text{Cd} + \text{CuSO}_4 = \text{CdSO}_4 + \text{Cu}$
- б) $2\text{Au}^{3+} + 3\text{H}_2 = 2\text{Au} + 6\text{H}^+$
- в) $\text{Zn} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$

733. Составьте схему работы гальванического элемента, образованного железом и свинцом, погруженными в 0,005 М растворы их солей. Рассчитайте ЭДС этого элемента и изменение величины энергии Гиббса.

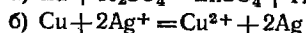
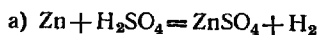
734. Вычислите ЭДС и изменение энергии Гиббса для гальванического элемента, образованного магнием и цинком, погруженными в растворы их солей с концентрациями ионов (моль/л): $c_{\text{Mg}^{2+}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $c_{\text{Zn}^{2+}} = 2,5 \cdot 10^{-2}$. Сравните с ЭДС гальванического элемента, образованного стандартными электродами тех же металлов.

735. Какие процессы происходят у электродов медного концентрационного гальванического элемента, если у одного из электродов $c_{\text{Cu}_2^{+}} = 1$ моль/л, а у другого — 10^{-3} моль/л? В каком направлении движутся электроны во внешней цепи? Ответ дайте исходя из величины ЭДС и ΔG_{298}° этой цепи.

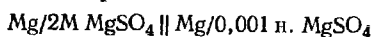
736. ЭДС гальванического элемента, образованного никелем, погруженным в раствор его соли с концентрацией ионов $\text{Ni}^{2+} 10^{-4}$ моль/л, и серебром, погруженным в раствор его соли, равна 1,108 В. Определите концентрацию ионов Ag^+ в растворе его соли.

737. Гальваническая цепь составлена железом, погруженным в раствор его соли с концентрацией ионов Fe^{2+} , равной 0,001 моль/л, и медью, погруженной в раствор ее соли. Какой концентрации должен быть раствор соли меди, чтобы ЭДС цепи стала равной нулю?

738. Исходя из значений стандартных электродных потенциалов, рассчитайте для 298 К значения ΔG реакций:

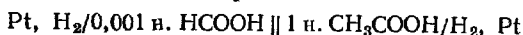


739. Концентрационная гальваническая цепь составлена магниевыми электродами, погруженными в растворы MgSO_4 разной концентрации:



Кажущаяся степень диссоциации в 0,001 н. MgSO_4 равна 87 %. Определите степень электролитической диссоциации MgSO_4 в 2М растворе, если ЭДС цепи равна 0,103 В.

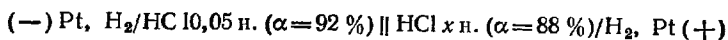
740. Составлена концентрационная гальваническая цепь:



Константы диссоциации кислот равны: $K_{\text{HCOOH}} = 1,77 \cdot 10^{-4}$; $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Определите ЭДС цепи.

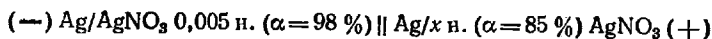
741. Вычислите ЭДС гальванического элемента, образованного серебряным электродом, погруженным в 0,01 М AgNO_3 , и водородным электродом, погруженным в 0,02 н. H_2SO_4 , если $f_{\text{Ag}^+} = 0,924$, $f_{\text{H}^+} = 0,88$. Определите ΔG_{298}° данной цепи. Напишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции: $\alpha_{\text{AgNO}_3} = 0,93$; $\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,58$.

742. Составлена гальваническая концентрационная цепь:



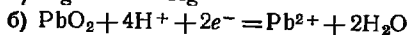
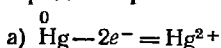
Коэффициенты активности иона H^+ в растворах соляной кислоты соответственно равны 0,880 и 0,830. Определите молярную концентрацию эквивалента и рН раствора HCl при положительном электроде, если ЭДС этого гальванического элемента равна 0,03 В.

743. ЭДС гальванической цепи



равна 0,085 В. Определите концентрацию электролита при положительном электроде, если коэффициенты активности иона Ag^+ в растворах AgNO_3 при отрицательном и положительном электродах соответственно равны 0,945 и 0,750.

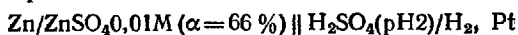
744. Исходя из величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и значения ΔG_{298}° , определите, будет ли работать гальванический элемент, в котором на электродах протекают процессы:



745. Будет ли работать гальванический элемент, состоящий из водородных электродов, погруженных в 1 и 0,1 н.

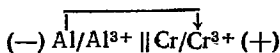
растворы КОН при 25 °С, если кажущаяся степень диссоциации растворов КОН соответственно равна 77 и 91 %?

746. Определите ЭДС гальванической цепи



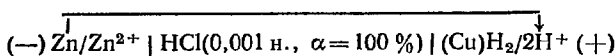
Коэффициенты активности ионов равны: $f_{\text{Zn}^{2+}} = 0,749$, $f_{\text{H}^+} = 0,903$.

747. Определите, как изменится ЭДС гальванического элемента



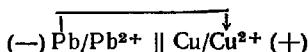
при его работе вследствие концентрационной поляризации на электродах. Концентрация ионов Al^{3+} увеличилась с 10^{-2} до $5 \cdot 10^{-1}$ моль/л, а концентрация ионов Cr^{3+} уменьшилась с 10^{-2} до $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Чему равна концентрационная поляризация электродов?

748. Концентрационная поляризация цинкового электрода в гальваническом элементе



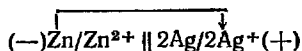
равна 0,1 В. Какой стала концентрация ионов Zn^{2+} в растворе, если начальная концентрация ионов Zn^{2+} была равна $2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л? Чему стала равна ЭДС элемента с учетом концентрационной поляризации и перенапряжения водорода на меди, равного 0,36 В?

749. Определите, чему равна концентрационная поляризация свинцового и медного электродов гальванического элемента



если начальные концентрации были равны (моль/л): $c_{\text{Pb}^{2+}} = 1,2$; $c_{\text{Cu}^{2+}} = 5,2 \cdot 10^{-2}$, а в процессе работы гальванического элемента концентрации стали (моль/л): $c_{\text{Pb}^{2+}} = 1,8$, $c_{\text{Cu}^{2+}} = 4,2 \cdot 10^{-2}$.

750. Концентрационная поляризация серебряного электрода гальванического элемента



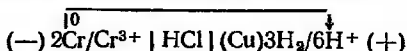
равна 0,08 В. Определите начальную концентрацию ионов серебра, если к концу работы элемента концентрация ионов Ag^+ стала равной 0,22 моль/л. Определите ЭДС гальванического элемента в начальный момент, если $c_{\text{Zn}^{2+}}$ была равна 10^{-2} моль/л.

§ 46. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ НЕЕ

Пример 1. Составление схемы гальванического элемента, работающего при коррозии металла.

Хром находится в контакте с медью. Какой из металлов будет окисляться при коррозии, если эта пара металлов попадет в кислую среду (HCl)? Дайте схему образующегося при этом гальванического элемента.

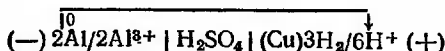
Решение. Исходя из положения металлов в ряду стандартных электродных потенциалов, находим, что хром более активный металл ($\varphi_{Cr/Cr}^0 = -0,744$ В) и в образующейся гальванической паре будет анодом; медь — катодом ($\varphi_{Cu/Cu}^0 = 0,337$ В). Хромовый анод растворяется; а на медном катоде выделяется водород. Схема работающего гальванического элемента:



Следовательно, окисляется хром.

Пример 2. Вычисление массы металла, окисляющегося при коррозии.

При нарушении целостности поверхностного слоя медного покрытия на алюминии будет коррозия вследствие работы гальванопары:



За 45 с работы этой гальванопары на катоде выделилось 0,09 л водорода (измеренного при н. у.). Какая масса алюминия растворилась за это время и какую силу тока дает эта гальванопара?

Решение. Максимальная сила тока, даваемая гальваническим элементом, определяется следующим соотношением:

$$I = mF/M,$$

где I — сила тока, А; m — масса растворившегося за 1 с более активного электрода или выделившегося за 1 с вещества на катоде; F — постоянная Фарадея; M — молярная масса эквивалента элемента, из которого сделан более активный электрод, или элемента, выделяющегося на катоде.

За 1 с на катоде выделяется $0,09 : 45 = 0,002$ л H_2 .

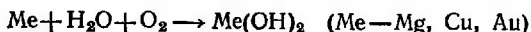
Гальванический элемент дает ток силой $I = \frac{0,002 \cdot 96 \cdot 500}{11,2} =$

$= 17,2$ А. Молярная масса эквивалента алюминия равна 9 г/моль.

За 45 с работы гальванопары алюминия растворилось

$$m_{Al} = \frac{9 \cdot 17,2 \cdot 45}{96 \cdot 500} = 0,072 \text{ г.}$$

751. Исходя из величины ΔG_{298}° , определите, какие из приведенных ниже металлов будут корродировать во влажном воздухе по уравнению



752. Какие металлы (Fe, Ag, Ca) будут разрушаться в атмосфере влажного воздуха, насыщенного диоксидом углерода? Ответ дайте на основании вычисления ΔG_{298}° соответствующих процессов.

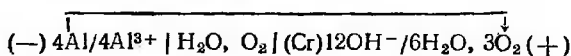
753. Алюминий склепан с медью. Какой из металлов будет подвергаться коррозии, если эти металлы попадут в кислотную среду? Составьте схему гальванического элемента, образующегося при этом. Подсчитайте ЭДС и ΔG_{298}° этого элемента для стандартных условий.

754. Железо покрыто никелем. Какой из металлов будет корродировать в случае разрушения поверхности покрытия? Коррозия происходит в кислотной среде. Составьте схему гальванического элемента, образующегося при этом.

755. Олово спаяно с серебром. Какой из металлов будет окисляться при коррозии, если эта пара металлов попадет в щелочную среду? Ответ дайте на основании вычисления ЭДС и ΔG_{298}° образующегося гальванического элемента.

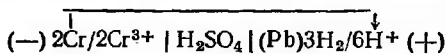
756. Железо покрыто хромом. Какой из металлов будет корродировать в случае нарушения поверхностного слоя покрытия в атмосфере промышленного района (влажный воздух содержит CO_2 , H_2S , SO_2 и др.)? Составьте схему процессов, происходящих на электродах образующегося гальванического элемента.

757. При работе гальванического элемента



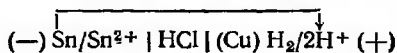
образовавшегося при коррозии алюминия, который находится в контакте с хромом, за 1 мин 20 с его работы на хромовом катоде восстановилось 0,034 л кислорода. Определите, на сколько уменьшилась при этом масса алюминиевого электрода и чему равна сила тока, протекшего во внешней цепи гальванического элемента.

758. Гальванический элемент



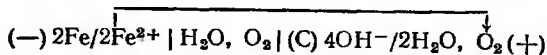
образовавшийся при коррозии хрома, спаянного со свинцом, дает ток силой 6 А. Какая масса хрома окислится и сколько литров водорода выделится за 55 с работы этого элемента?

759. Медь покрыта оловом. При нарушении оловянного покрытия работает гальванический элемент



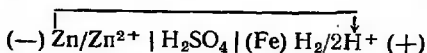
который дает ток силой 7,5 А. Какая масса олова растворится и сколько литров водорода выделится на медном катоде за 25 мин?

760. При работе гальванопары



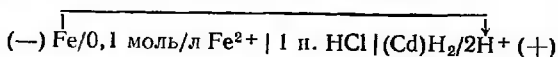
за 1,5 мин образовалось 0,125 г $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Вычислите объем кислорода, израсходованный на получение $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Сколько электричества протекло по внешней цепи гальванического элемента за это время?

761. При нарушении поверхностного слоя цинкового покрытия на железе идет процесс коррозии вследствие работы гальванопары



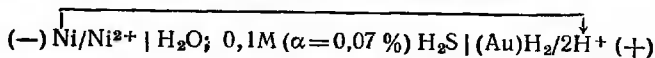
За 48 с работы этой гальванопары через внешнюю цепь протекло 550 Кл электричества. Какая масса Zn растворилась при этом и какой объем водорода выделился на железном катоде?

762. При коррозии железа, покрытого кадмием, в кислой среде работает гальванический элемент



Определите, как изменится ЭДС гальванического элемента из-за концентрационной поляризации железного анода и перенапряжения водорода ($\eta=0,8$ В), если концентрация иона Fe^{2+} возросла до 0,15 моль/л.

763. Никель находится в контакте с золотом во влажном воздухе, насыщенном сероводородом. Коррозия никеля происходит вследствие работы гальванопары



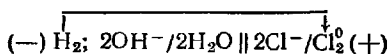
ЭДС этого гальванического элемента равна 0,285 В. Определите, как изменится ЭДС гальванического элемента при его работе, если концентрация ионов Ni^{2+} возрастет до 0,25 моль/л, а перенапряжение выделения водорода на золоте равно 0,15 В.

§ 47. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Пример 1. Вычисление стандартной ЭДС поляризации.

Вычислите стандартную ЭДС поляризации при электролизе водного раствора NaCl с платиновым анодом,

Решение. На катоде выделяется водород. Катодный процесс описывается уравнением $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. Потенциал выделения водорода равен $-0,83$ В. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал хлора равен $1,36$ В. При электролизе существенную роль играет поляризация электродов. При пропускании через раствор электролита электрического тока на электродах происходят окислительно-восстановительные процессы. На катоде гальванического элемента ЭДС направлена противоположно внешнему току:



ЭДС этого гальванического элемента называют *ЭДС поляризации*:

$$E_{\text{поляр}} = \varphi_{\text{а}} - \varphi_{\text{к}}$$

где $\varphi_{\text{а}}$ и $\varphi_{\text{к}}$ — потенциалы анода и катода. Следовательно,

$$E_{\text{поляр}} + \varphi_{\text{Cl}_2^0 / 2\text{Cl}^-} - \varphi_{2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-} = 1,36 - (-0,83) = 2,19 \text{ В.}$$

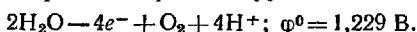
Пример 2. Вычисление теоретического потенциала разложения электролита.

Рассчитайте теоретический потенциал разложения водного раствора NiSO_4 при электролизе на платиновых электродах.

Решение. Чтобы электролиз шел непрерывно, необходимо к электродам приложить разность потенциалов, превышающую ЭДС поляризации. Теоретический потенциал разложения электролита равен ЭДС поляризации, его вычисляют по разности электродных потенциалов анода и катода:

$$E_{\text{разл}} = \varphi_{\text{а}} - \varphi_{\text{к}}$$

В данном случае на катоде выделяется никель, а на аноде — кислород. Анодный процесс выражают уравнением



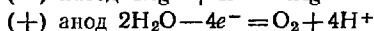
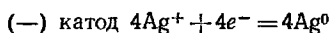
Потенциал выделения никеля $\varphi^0 = -0,25$ В. Теоретический потенциал разложения NiSO_4 равен

$$E_{\text{разл}} = \varphi_{\text{а}} - \varphi_{\text{к}} = 1,229 - (-0,25) = 1,479 \text{ В.}$$

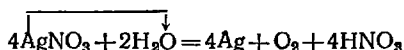
Пример 3. Применение закона Фарадея для процессов электролиза водных растворов электролитов.

При электролизе водного раствора AgNO_3 с нерастворимым анодом в течение 25 мин при силе тока 3 А на катоде выделилось $4,8 \text{ г}$ серебра. Рассчитайте выход по току и электрохимический эквивалент серебра $[\text{г/Кл}, \text{г}/(\text{А} \cdot \text{ч})]$.

Решение. При электролизе водного раствора AgNO_3 с нерастворимым анодом (например, платина, графит) на электродах протекают процессы:



Суммарное уравнение процесса электролиза водного раствора нитрата серебра:



По первому закону Фарадея масса вещества m , образующегося при электролизе, прямо пропорциональна количеству прошедшего

через раствор электричества Q :

$$m = kQ,$$

где k — электрохимический эквивалент, который равен количеству вещества, образующегося при пропускании через электролит одного кулона или одного ампер-часа электричества.

Так как $Q = It$, то $m = kIt$.

При пропускании через электролит количества электричества, равного постоянной Фарадея $F = 96\,500$ Кл (или $26,8$ А·ч), выделяется одна молярная масса эквивалента \mathcal{E} вещества

$$m = \mathcal{E}It/F.$$

Электрохимический эквивалент:

$$k = \mathcal{E}/F, \quad k = \mathcal{E}/96\,500, \quad k = \mathcal{E}/26,8.$$

Молярная масса эквивалента серебра равна $107,87$. Тогда

$$k = 107,87/96\,500 \text{ г/Кл} = 0,00112 \text{ г/Кл};$$

$$k = 107,87/26,8 \text{ г/(А·ч)} = 4,02 \text{ г/(А·ч)}.$$

Во многих случаях на практике вследствие побочных процессов выделения на электродах масса вещества $m_{\text{факт}}$ меньше, чем рассчитанная по закону Фарадея $m_{\text{теор}}$. Для характеристики истинного количества вещества, выделяющегося на электроде, введено понятие выход по току V_T , выраженное в процентах:

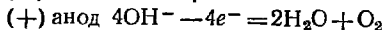
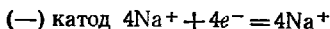
$$V_T = \frac{m_{\text{факт}}}{m_{\text{теор}}} 100.$$

Отсюда $m_{\text{теор}} = kIt = 0,00112 \cdot 3 \cdot 25 \cdot 60 \text{ г} = 5,04 \text{ г}$. Выход по току равен: $V_T = 4,8 \cdot 100/5,04 = 95,24 \%$.

Пример 4. Применение закона Фарадея для процессов электролиза расплавов электролитов.

Определите время, необходимое для получения 1 кг металлического натрия при электролизе расплава гидроксида натрия при силе тока 2500 А. Выход по току равен 35% . Какой объем кислорода был выделен?

Решение. Электролиз расплава NaOH ведут в присутствии Na_2CO_3 и SiO_2 (для снижения температуры плавления электролита) при 300°C и силе тока до 4000 А. При этой температуре NaOH диссоциирует: $\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$. При пропускании постоянного тока через расплав NaOH на электродах происходят процессы:



Время, необходимое для получения 1 кг металлического натрия, определяют по формуле

$$t = mF/MI; \quad M(\text{Na}) = 23,0 \text{ г/моль}.$$

Объем молярной массы эквивалента O_2 равен $5,6$ л (н. у.).

Для получения 1 кг металлического натрия с учетом выхода по току необходимо затратить время:

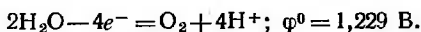
$$t = \frac{mF}{V_T MI} = \frac{1000 \cdot 96\,500}{0,35 \cdot 23 \cdot 2500} = 4795 \text{ с} = 1 \text{ ч } 20 \text{ мин}.$$

При данных условиях электролиза за это время на аноде выделился кислород:

$$V_{O_2} = \frac{MIt}{F} = \frac{5,6 \cdot 2500 \cdot 4795 \cdot 0,35}{96500} = 243,5 \text{ л.}$$

764. Вычислите стандартную электродвижущую силу поляризации при электролизе водных растворов NaCl , FeCl_2 , NiCl_2 с платиновым анодом.

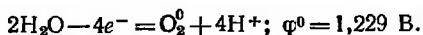
765. Рассчитайте теоретический потенциал разложения водных растворов ZnSO_4 , AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при электролизе их с графитовыми электродами. Анодный процесс выражается реакцией



766. В растворе содержатся ZnCl_2 и AgNO_3 . При каком напряжении надо вести электролиз на графитовых электродах, чтобы полностью разделить ионы Zn^{2+} и Ag^+ ?

767. При токе силой 2 А в течение 40 мин выделилось на катоде 4,542 г некоторого металла. Вычислите электрохимический эквивалент этого металла в г/(А·ч).

768. Рассчитайте теоретический потенциал разложения водных растворов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, NiSO_4 , MnSO_4 при электролизе их с платиновым анодом. Анодный процесс выразится реакцией



769. При пропускании через раствор электролита 2 А·ч электричества на аноде окислилось 1,196 г сульфид-иона. Определите электрохимический [г/(А·ч)] и химический эквивалент серы.

770. Раствор сульфата железа (II) подвергается электролизу на угольных электродах в присутствии серной кислоты. При какой концентрации ионов водорода возможно совместное выделение железа и водорода, если $c_{\text{Fe}^{2+}} = 1$ моль/л?

771. При электролизе раствора хлорида калия был получен раствор гидроксида калия с концентрацией КОН 56 г/л. За это же время в медном кулонометре выделилось 20,2 г меди. Выход по току при электролизе KCl равен 73,6 %. Определите объем полученного раствора КОН. Дайте подробную схему электролиза раствора KCl на угольных электродах.

772. При пропускании тока в течение 9 мин через кулонометр, содержащий разбавленный раствор H_2SO_4 , выде-

ляется 0,06 л гремучего газа (1 ч O_2 и 2 ч H_2), измеренного при 20 °С и давлении 99 708 Па. Какова сила тока (дайте полную схему электролиза раствора H_2SO_4)?

773. Медный кулонометр соединен последовательно с электролизером, в котором идет электролиз водного раствора $AgNO_3$ на угольных электродах (дайте полную схему процессов, происходящих при электролизе $AgNO_3$). На катоде в кулонометре выделилось 192 г меди, а в электролизере 450 г серебра. Определите выход по току в электролизере. Какой объем займет выделившийся кислород, если этот объем измерить при 10 °С и давлении 97 303 Па?

774. Через серебряный кулонометр пропускали ток в течение 3 ч. Амперметр показывал силу тока, равную 0,9 А. Найдите процент погрешности, даваемой амперметром, если за это время в кулонометре на катоде выделилось 12,32 г Ag.

775. Найдите толщину отложившегося при электролизе на железной проволоке слоя олова (плотность олова 7298 кг/м³), если длина проволоки 2 м, а диаметр ее 0,0004 м. Ток силой 2,5 А в течение 30 мин пропускали через раствор $SnCl_2$. Выход по току равен 93 %.

776. Для получения 1 м³ хлора при электролизе водного раствора хлорида магния было пропущено через раствор 2423 А·ч электричества. Вычислите выход по току. (Дайте полную схему электролиза раствора $MgCl_2$ с применением графитовых электродов.)

777. Вычислите время, в течение которого должен быть пропущен ток в 1,5 А через раствор цинковой соли, чтобы покрыть металлическую пластинку слоем цинка толщиной $2,5 \cdot 10^{-6}$ м, если общая площадь поверхности пластинки 0,1 м², а выход по току 90,5 % (плотность цинка 7133 кг/м³).

778. Какова молярная концентрация эквивалента раствора $AgNO_3$, если для выделения всего серебра из 0,065 л этого раствора потребовалось пропустить ток силой 0,6 А в течение 20 мин? Электролиз водного раствора $AgNO_3$ идет на графитовых электродах. Дайте полную схему электролиза.

779. Ток проходит последовательно через два электролизера, содержащих соответственно 0,750 л 0,12 н. $AgNO_3$ и 0,750 л 0,12 н. $CuSO_4$. Какая масса Cu выделится на катоде за время, необходимое для полного выделения всего серебра из раствора $AgNO_3$? Электролиз идет на угольных электродах. Дайте полную схему электролиза $CuSO_4$.

780. Железный предмет общей площадью 0,08 м² помещен в качестве катода в раствор соли никеля. Какова тол-

щина отложившегося слоя никеля? Плотность никеля 8900 кг/м³. Ток силой 3,15 А пропускали в течение 42 мин.

781. При рафинировании меди током 25 А выделяется за 4 ч 112 г меди. Рассчитайте выход по току.

782. Через раствор соли Ni(NO₃)₂ в течение 2,45 ч пропускали ток силой 3,5 А. Определите, на сколько граммов за это время уменьшилась масса никелевого анода.

783. Через раствор сульфата цинка пропускали ток в течение 30 мин. При этом выделилось 0,25 г цинка. Амперметр показывал 0,4 А. Какова ошибка в показаниях амперметра?

784. Какую массу алюминия можно получить при электролизе расплава Al₂O₃, если в течение 1 ч пропускать ток силой 20 000 А при выходе по току 85 %?

785. Определите силу тока, необходимую для процесса электролиза расплава хлорида магния в течение 10 ч при выходе по току 85 %, чтобы получить 0,5 кг металлического магния?

786. Выход по току при получении металлического кальция при электролизе расплава хлорида кальция равен 70 %. Сколько электричества надо пропустить через электролизер, чтобы получить 200 г кальция?

РАЗДЕЛ 13

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

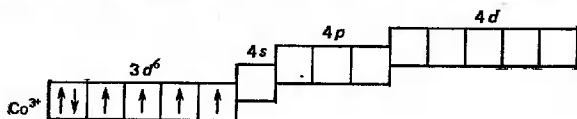
§ 48. СТРОЕНИЕ. НОМЕНКЛАТУРА

И КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Пример 1. Строение комплексных соединений согласно методу валентных связей (ВС).

Экспериментально установлено, что комплексный ион [Co(NH₃)₆]³⁺ проявляет диамагнитные свойства, а ион [CoF₆]³⁻ — парамагнитен. С помощью метода ВС объясните, какой тип гибридизации атомных орбиталей возникает при образовании этих ионов и каково их пространственное строение?

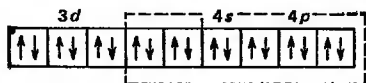
Решение. Теория метода ВС рассматривает образование комплексных ионов при донорно-акцепторном взаимодействии неподеленных электронных пар лигандов и свободных орбиталей комплексообразователя. Ион-комплексообразователь Co³⁺ в этих комплексных ионах имеет электронную конфигурацию 3d⁶. В соответствии с правилом Хунда эти шесть электронов в *d*-состоянии располагаются по энергетическим ячейкам следующим образом:



Лиганды комплексного иона — полярные молекулы NH_3 и анионы F^- . Координационное число Co^{3+} в данных ионах равно 6, т. е. ион-комплексообразователь присоединяет шесть лигандов. Каждый из лигандов NH_3 и F^- имеет неподеленную электронную пару, являясь донором электронов. Для размещения шести электронных пар шести лигандов нон-комплексообразователь Co^{3+} (акцептор электронов) должен предоставить шесть свободных орбиталей. При образовании комплексного иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ четыре электрона в d -состоянии иона Co^{3+} сначала образуют электронные пары, освобождая две $3d$ -орбитали:

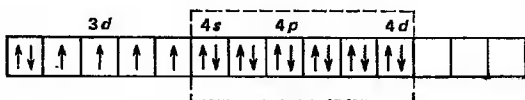


Затем образуется ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, имеющий строение:



При образовании этого комплексного иона имеет место d^2sp^3 -гибридизация, причем она осуществляется при участии внутренних (предвнешних) d -орбиталей третьего энергетического уровня иона Co^{3+} .

В случае иона $[\text{CoF}_6]^{3-}$ образования пар электронов в d -состоянии иона Co^{3+} не происходит. Шесть неподеленных электронных пар ионов F^- располагаются в свободных s -, p -, d -орбиталях четвертого энергетического уровня. Комплексный ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$ имеет строение:



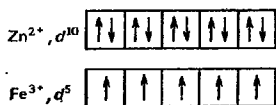
Этот комплексный ион образуется при sp^3d^2 -гибридизации. В образовании этого иона участвуют d -орбитали иона Co^{3+} четвертого энергетического уровня (внешнего). Эти ионы имеют октаэдрическую структуру. Наличие неспаренных электронов в комплексных ионах дает возможность определить их магнитные свойства: в комплексном ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ нет неспаренных электронов, поэтому он диамагнитен; комплексный ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$, содержащий четыре неспаренных электрона, парамагнитен. С помощью метода ВС можно предсказать реакционную способность комплексных соединений.

Комплексный ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$, в образовании которого участвуют d -орбитали иона Co^{3+} четвертого энергетического уровня (внешнего), более реакционноспособен, чем ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, так как в $[\text{CoF}_6]^{3-}$ лиганды слабее связаны с ионом Co^{3+} , чем в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, и могут легче отделяться от комплексообразователя.

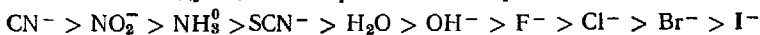
Пример 2. Комплексные соединения с точки зрения теории кристаллического поля.

Объясните с помощью теории кристаллического поля, почему комплексная соль $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ бесцветна, а соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ окрашена.

Решение. Теория кристаллического поля предполагает, что связь между комплексообразователем и лигандами частично ионная, но при этом учитывается влияние электростатического поля лигандов на энергетическое состояние электронов комплексообразователя. Пространственная структура соли $K_2[Zn(CN)_4]$ тетраэдрическая (sp^3 -гибридизация), а соли $K_3[Fe(CN)_6]$ октаэдрическая (sp^3d^2 -гибридизация). Ионами-комплексообразователями в этих солях являются ионы d -элементов — цинка и железа. Электронная конфигурация ионов этих элементов следующая:

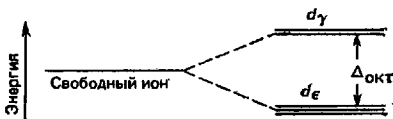


В свободном атоме или ионе энергии всех электронов в d -состоянии, находящихся на одном и том же энергетическом уровне, одинаковы. Под действием же электростатического поля лигандов происходит расщепление энергетических уровней d -орбиталей в ионе-комплексообразователе. При одном и том же ионе-комплексообразователе расщепление энергетических уровней d -орбиталей тем больше, чем сильнее поле, создаваемое лигандами. По способности вызывать расщепление энергетических уровней лиганды располагают в следующий спектروхимический ряд:



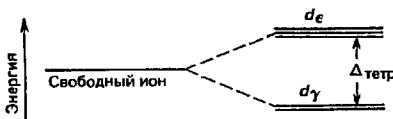
Характер расщепления энергетических уровней комплексообразователя также зависит от строения комплексного иона. Если комплексный ион имеет октаэдрическое строение, то d_y -орбитали (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ -орбитали) подвергаются сильному взаимодействию поля лигандов и электроны этих орбиталей могут иметь большую энергию, чем электроны d_e -орбиталей (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} -орбитали).

Схема расщепления энергетических уровней для электронов в d -состоянии в октаэдрическом поле лигандов следующая:



где $\Delta_{окт}$ — энергия расщепления в октаэдрическом поле лигандов.

При тетраэдрической структуре комплексного иона d_y -орбитали будут обладать более низкой энергией, чем d_e -орбитали:



где $\Delta_{тетр}$ — энергия расщепления в тетраэдрическом поле лигандов. Энергию расщепления Δ обычно определяют по спектрам поглощения, который в видимой области связан с переходами электронов с одних энергетических уровней на другие. Вещество погло-

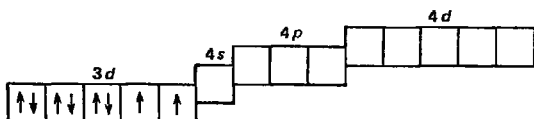
щает те кванты света, энергия которых равна энергии соответствующих электронных переходов. Спектр поглощения, а следовательно, и окраска комплексных соединений d -элементов обусловлены переходом электронов с d -орбитали низшей энергии на d -орбиталь с более высокой энергией.

Оранжево-красная окраска соли $K_3[Fe(CN)_6]$ объясняется тем, что при поглощении кванта света возможен переход электрона с d_g -орбитали на d_y -орбиталь. Соль $K_2[Zn(CN)_4]$ не поглощает света и бесцветна, так как в данном случае не может быть осуществлен переход электрона с d_y -орбитали на d_g -орбиталь (электронная конфигурация иона $Zn^{2+} \dots 3d^{10}$).

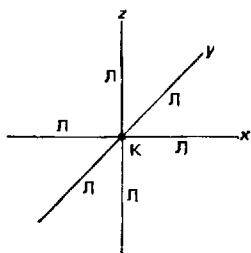
Пример 3. Объяснение строения комплексных соединений методом МО.

С помощью метода МО изобразите электронную конфигурацию высокоспинового комплексного иона $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. (Комплексные ионы, имеющие несколько неспаренных электронов, являются высокоспиновыми; комплексные ионы, в которых все электроны, спарены, — низкоспиновыми).

Решение. Ион Ni^{2+} имеет конфигурацию $\dots 3d^8$:



В образовании химической связи в комплексном ионе $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ участвует 20 электронов: 8 электронов иона-комплексообразователя Ni^{2+} и 12 электронов шести лигандов NH_3 . Комплексный ион $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ имеет октаэдрическое строение. Чтобы расположить эти 20 электронов по молекулярным орбиталям, представим себе, что комплексообразователь К и лиганды Л октаэдрического комплексного иона в пространстве вдоль осей x, y, z ориентированы следующим образом:



Молекулярные орбитали образуются в том случае, если атомные орбитали исходных взаимодействующих частиц близки по энергии и соответствующим образом ориентированы в пространстве. Орбиталь $4s$ иона Ni^{2+} одинаково перекрывается с орбиталями каждого из шести лигандов, расположенных по осям октаэдра, в результате чего образуются связывающая σ_s^{CB} и разрыхляющая $\sigma_{разр}^s$ молекулярные орбитали.

Каждая из трех $4p$ -орбиталей иона Ni^{2+} перекрывается с орбиталями лигандов, так как последние расположены по осям p -орбиталей комплексообразователя. Это приводит к образованию шести σp -орбиталей: трех связывающих $\sigma_x^{CB}, \sigma_y^{CB}, \sigma_z^{CB}$ и трех разрыхляющих: $\sigma_{разр}^x, \sigma_{разр}^y, \sigma_{разр}^z$.

Орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ иона Ni^{2+} перекрываются с орбиталями лигандов, соответствующим образом расположенных в простран-

стве. При этом образуются четыре молекулярные орбитали: две связывающие $\sigma_{x^2-y^2}^{св}$ $\sigma_{z^2}^{св}$ и две разрыхляющие $\sigma_{x^2-y^2}^{разр}$ $\sigma_{z^2}^{разр}$.

Орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} нона-комплексообразователя не направлены к орбитальям лигандов и не комбинируются с ними, поэтому

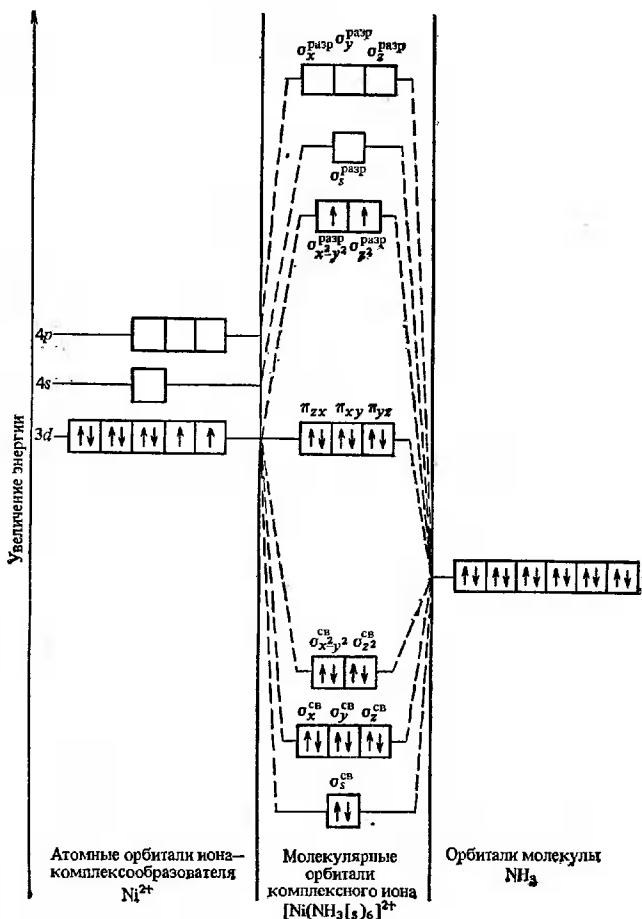


Рис. 28

не участвуют в образовании σ -связи. Энергия этих орбиталей не изменяется, это несвязывающие орбитали, их обозначают: π_{xz} ; π_{xy} ; π_{yz} .

Таким образом, в комплексном ионе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 15 молекулярных орбиталей: шесть связывающих, шесть разрыхляющих и три несвязывающих. В комплексном ионе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 20 валентных электронов располагаются на молекулярных орбитальях

следующим образом:

$$\left(\sigma_s^{св}\right)^2 \left(\sigma_x^{св}\right)^2 \left(\sigma_y^{св}\right)^2 \left(\sigma_z^{св}\right)^2 \left(\sigma_{x^2-y^2}^{св}\right)^2 \left(\sigma_{z^2}^{св}\right)^2 \left(\pi_{xz}\right)^2 \left(\pi_{xy}\right)^2 \left(\pi_{yz}\right)^2 \times \\ \times \left(\sigma_{x^2-y^2}^{разр}\right) \left(\sigma_{z^2}^{разр}\right).$$

Схему образования молекулярных орбиталей в комплексном ионе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ можно представить диаграммой (рис. 28).

Пример 4. Номенклатура комплексных соединений.

Назовите следующие комплексные соединения: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]\text{NO}_3$.

Решение. В настоящее время общепринята рациональная номенклатура, основанная на рекомендациях ИЮПАК (Международного союза по чистой и прикладной химии). При составлении названия комплексного соединения надо пользоваться следующими правилами:

1. Первым в именительном падеже называют анион, а потом в родительном — катион, независимо от того, который из них является комплексным.

2. При составлении названия комплексного соединения сначала перечисляют в порядке увеличения их сложности: лиганды-анионы, лиганды-молекулы, лиганды-катионы, а затем указывают центральный атом. Если центральный атом входит в состав комплексного катиона, то используют русское название элемента, а в скобках римскими цифрами указывают степень его окисления. Если же центральный атом входит в состав комплексного аниона, то употребляют латинское название этого элемента, после него римской цифрой обозначают степень окисления, а в конце прибавляют суффикс «ат».

3. К названиям лигандов-анионов прибавляют окончание «о» (Cl^- -хлоро, CN^- -циано). Название нейтральных лигандов, за исключением молекулы воды, окончания «о» не имеют (например, комплексно связанную молекулу NH_3 называют аммин).

4. Число лигандов, присоединенных к комплексообразователю, указывают приставками: моно- (эта приставка обычно опускается), ди-, три-, тетра- и т. д., образованными от греческих числительных. Например:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферрат (II) калия

$\text{Na}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ — тетранитродиаминокобальтат (II) натрия

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ — хлорид хлоропентааквохрома (III)

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]\text{NO}_3$ — нитрат гидроскодиамминаквоплатины (II)

Пример 5. Классификация комплексных соединений по электрическому заряду комплексного иона.

Приведите по два примера комплексных соединений, в которых комплексный ион является: положительным (катионом); отрицательным (анионом); нейтральным. Назовите эти соединения.

Решение. По величине электрического заряда комплексные ионы делят на катионные и анионные. Катионные комплексные ионы образуются в результате координации полиарных молекул (NH_3 , H_2O) вокруг положительного иона-комплексообразователя. Комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы воды, называют аквакомплексными, а в которых молекулы аммиака — амминокомплексными. К катионным комплексным ионам относят и такие ионы, в которых комплексообразователем служит отрицательный ион, а лигандами — катионы водорода, например

нон аммония NH_4^+ . Например:

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ — нитрат гексааквоникеля (II)

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

Анионные комплексные ионы образуются в результате координации вокруг положительного иона-комплексобразователя отрицательных лигандов. К комплексным соединениям, содержащим комплексный анион, относят гидросоединения (лиганды — ионы OH^-) и ацидокомплексные соединения (лиганды — кислотные остатки). Например:

$\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]$ — дихлоротетрациано платинат (IV) натрия

$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ — тетрагидроксоцинкат (II) калия

Комплексные ионы не имеют заряда в том случае, если они образуются в результате координации вокруг нейтрального атома молекул или при одновременной координации отрицательных ионов и молекул вокруг положительного иона-комплексобразователя. Например:

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3]$ — трироданотриамминхром (III)

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ — тетракарбонил никеля (II)

Среди комплексных соединений есть и такие, которые содержат и комплексный катион и комплексный анион, например:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_3$ — тетранитродиаминокобальтат (II)
гексааммин кобальта (III);

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ — тетрахлороплатинат (II) тетрааммин платины (II)

Пример 6. Классификация лигандов по координационной емкости.

Составьте формулы комплексных соединений кобальта (III) лигандами: CN^- , H_2O , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (еп — этилендиамин). Координационное число Co^{3+} равно 6.

Р е ш е н и е. Координационная емкость лиганда — это число мест, занимаемых лигандом в координационной сфере. По этому признаку лиганды делят на монодентатные, бидентатные и т. д. Однозарядные ионы CN^- и полярные молекулы H_2O в качестве лигандов являются монодентатными, в координационной сфере они занимают одно место: координационная емкость этих лигандов равна единице. Ион Co^{3+} с этими лигандами может образовывать, например, такие комплексные соединения: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

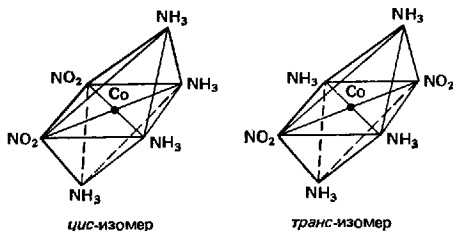
Двухзарядные ионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, а также этилендиамин являются бидентатными, в координационной сфере они занимают два места (их координационная емкость равна двум). Примеры комплексных соединений Co^{3+} с этими лигандами: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$; $[\text{Co}(\text{ep})_3(\text{NO}_3)_3]$; $\text{Ca}_3[\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]_2$.

Пример 7. Геометрическая *цис*-, *транс*-изомерия комплексных соединений.

Схематически представьте пространственную структуру двух изомеров нитрата динитротетраамминкобальта (III).

Р е ш е н и е. Геометрическая изомерия связана с различным пространственным расположением лигандов по отношению к комплексобразователю [от лат. *cis* (цис) — по одну сторону и *trans* (транс) — по другую сторону]. *Цис*- и *транс*-изомерия характерна для комплексных соединений, имеющих октаэдрическое или плоское (квадратное) строение и содержащих разнородные лиганды. Молеку-

ла нитрата динитротетраамминкобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ имеет октаэдрическую структуру. Для этого комплексного соединения возможно существование: *цис*- и *транс*-изомера, структуру которых можно представить следующим образом:



Цис- и *транс*-изомеры отличаются друг от друга по растворимости, значению электрического момента диполя, цвету и другим свойствам. Так, *цис*-изомер $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ имеет коричнево-желтую окраску, а *транс*-изомер оранжевую.

787. Каков механизм образования донорно-акцепторной связи? Укажите донор и акцептор в следующих комплексных ионах: $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{HgI}_4]^{2+}$.

788. Какая гибридизация проявляется при образовании комплексных ионов $[\text{FeF}_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$? Каково пространственное строение этих комплексных ионов? Как метод валентных связей объясняет магнитные свойства и реакционную способность этих ионов?

789. Орбитали каких энергетических уровней в ионе Cr^{3+} принимают участие в образовании химической связи в комплексном ионе $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$? Какое пространственное строение имеет этот ион?

790. Как метод ВС объясняет пространственное строение и магнитные свойства следующих комплексных ионов: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{NiF}_6]^{4+}$?

791. Какие из комплексных ионов наиболее реакционно-способны: $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{NiF}_6]^{4-}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$?

792. Какие из перечисленных комплексных соединений диамагнитны, а какие парамагнитны: $\text{Na}[\text{AgCl}_2]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$, $\text{Na}_4[\text{NiF}_6]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$?

793. Как происходит расщепление энергетических уровней орбиталей под действием электростатического поля лигандов в случае комплексных соединений $\text{K}_2[\text{NiCl}_4]$ и $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$? Что такое энергия расщепления, от чего она зависит?

794. Какие из перечисленных комплексных соединений окрашены и какие бесцветны: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_3$,

$\text{Na}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$, $\text{Ca}[\text{Al}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]$, $\text{Na}_3[\text{V}(\text{SCN})_6]$,
 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$?

795. С помощью метода молекулярных орбиталей изобразите электронную конфигурацию низкоспинового комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и высокоспинового комплексного иона $[\text{FeF}_6]^{4-}$.

796. Изобразите электронную конфигурацию комплексных ионов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ с помощью метода ВС и молекулярных орбиталей. За счет каких орбиталей происходит образование σ -связей?

797. Назовите следующие комплексные соединения: $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$, $\text{K}_4[\text{CoF}_6]$.

798. Напишите формулы следующих соединений: триоксалатокобальтата (III) натрия, хлорида дибромотетраамминплатины (IV), тетрароданодиахромота (III) калия, сульфата пентаамминаквоникеля (II), нитрата карбонатотетраамминхрома (III).

799. Приведите примеры катионных и анионных комплексных соединений для Cr^{3+} и дайте их название. Координационное число Cr^{3+} равно 6.

800. Напишите формулы следующих комплексных соединений: тетрацианоцинкаттетраамминмеди (II), триоксалатородиат (III) калия, хлорид бромтетраамминхромома (III), трихлоротриамминкобальта (III). К какому типу относится каждое из комплексных соединений?

801. Представьте координационные формулы следующих соединений: $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{PtCl}_4$, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{CuC}_2\text{O}_4$, $\text{KCl} \times \times \text{AuCl}_3$, $2\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$, $(\text{NH}_4)_4 \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.

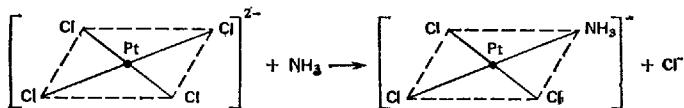
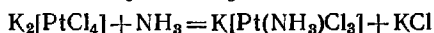
802. Составьте формулы ацидокомплексных соединений ванадия (III) с ионами F^- , SCN^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} в качестве лигандов. Координационное число V^{3+} равно 6. Дайте название полученным комплексным соединениям.

803. Приведите примеры проявления координационной емкости лигандов Br^- , OH^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, en для комплексных соединений Ni^{2+} . Координационное число Ni^{2+} равно 6.

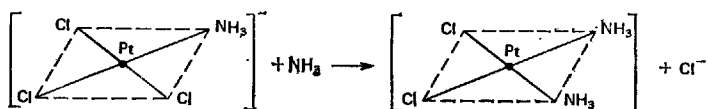
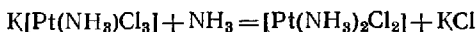
804. Назовите каждое из следующих комплексных соединений: $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_7]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]\text{Cl}_2$.

805. Для каких из комплексных соединений может быть характерна *цис*- и *транс*-изомерия: хлорида фторотриакво-меди (II), дихлоротетраамминплатины (II), тетранитродиа-минкобальтата (III) калия, дибромодиоксалатоиридата (III) натрия?

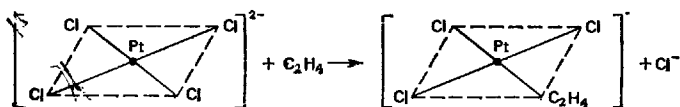
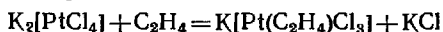
Получение *цис*-изомера дихлордиамминплатины (II) можно с помощью следующих реакций: при воздействии аммиака на тетра-хлороплатинат (II) калия $K_2[PtCl_4]$ сначала один из четырех лигандов замещается молекулой NH_3 :



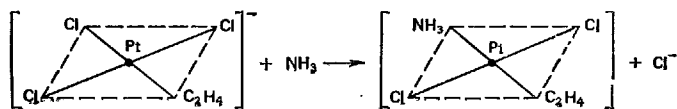
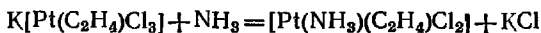
Трансвлияние иона Cl^- больше, чем молекулы NH_3 , поэтому ион Cl^- , находящийся в трансположении по отношению к молекуле NH_3 , прочнее связан с ионом Pt^{2+} , чем остальные два иона Cl^- . При дальнейшем воздействии аммиака замещается один из двух ионов Cl^- :



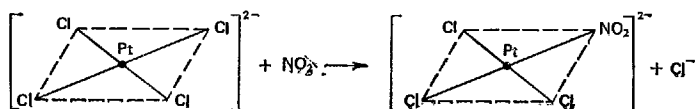
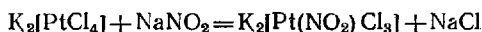
Транс-изомер дихлороамминэтиленплатины (II) можно получить следующим образом:



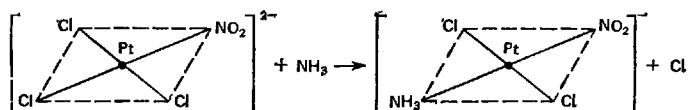
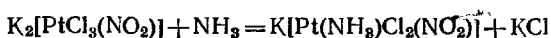
Трансвлияние C_2H_4 больше, чем иона Cl^- , поэтому связь между C_2H_4 и Pt^{2+} прочнее, чем между Cl^- и Pt^{2+} . При действии аммиаком на полученное соединение молекула занимает трансположение по отношению к C_2H_4 :



Транс-изомер дихлоронитроамминплатината (II) калия может быть получен аналогичным методом:



Трансвлияние иона NO_2^- больше, чем иона Cl^- , поэтому молекула NH_3 займет трансположение по отношению к иону NO_2^- :



Пример 4. Установление координационной формулы комплексной соли по реакциям, характерным для ионов внешней сферы.

Составьте координационную формулу комплексной соли состава $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl} \cdot 4\text{NH}_3$, если в растворе этой соли не обнаружены ионы кобальта, NO_3^- и аммиака NH_3 . Весь хлор, содержащийся в составе этой соли, образует хлорид серебра при взаимодействии раствора комплексной соли с раствором нитрата серебра. Измерение электрической проводимости показывает, что молекула соли диссоциирует на два иона. Какова степень окисления иона-комплексобразователя? Напишите уравнение реакции между комплексной солью и нитратом серебра в молекулярном и ионном виде.

Решение. Так как ионы NO_3^- и кобальта, а также аммиак NH_3 не обнаружены в растворе, они образуют внутреннюю сферу комплексного соединения. Ион хлора Cl^- , образующий AgCl , является внешней сферой комплексной соли. Два иона, на которые диссоциирует комплексная соль, представляют собой комплексный ион (внутреннюю сферу), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]$ и ион Cl^- (внешнюю сферу).

Координационная формула комплексной соли:

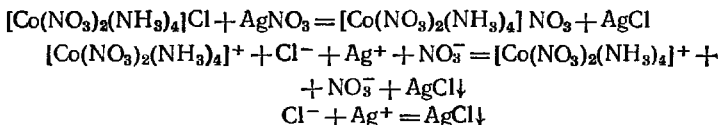
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]\text{Cl}$. Координационное число кобальта равно 6.

Степень окисления (x) иона-комплексобразователя, т. е. иона кобальта, определяется следующим образом: заряд комплексного иона равен $+1$, так как он равен алгебраической сумме зарядов частиц, входящих в комплексный ион. Заряд молекулы NH_3 равен 0, иона NO_3^- — 1. Итак,

$$x + 0 + (-1) \cdot 2 = +1; \quad x = +3.$$

Степень окисления иона кобальта равна $+3$.

Комплексные соли вступают в обменные реакции:



806. Составьте соответствующие уравнения реакций, с помощью которых можно получить бромид бромопентаамминкобальта(III), исходя из $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

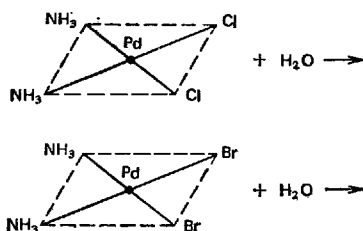
807. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$, если исходными веществами являются безводный нитрат никеля(II) и аммиак.

808. Какая масса соли тетраамминмеди(II) получится при взаимодействии 10 г сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с 0,2 л раствора аммиака, в котором массовая доля аммиака равна 20 %, а плотность этого раствора $\rho = 923 \text{ кг/м}^3$?

809. Используя явление трансвлияния лигандов в комплексных соединениях платины (II), составьте уравнения реакций, с помощью которых можно получить *транс*- $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{CN})\text{Cl}_2]$, *цис*- $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$, *транс*- $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]$, если исходным веществом является тетрахлоро-(II)платинат калия.

810. Какой изомер дихлордиамминплатины (II) получится при нагревании хлорида тетраамминплатины (II)?

811. Какая из реакций:



пойдет активнее и почему? Ответ мотивируйте, разобрав эффект трансвлияния лигандов в комплексных соединениях палладия.

812. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно получить *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$ исходя из $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и H_2O_2 , а также $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]$ исходя из $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и C_2H_4 .

813. Определите степень окисления иона-комплексобразователя в следующих комплексных соединениях: $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $\text{Al}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]_3$, $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$, $\text{Na}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$.

814. Роданид калия KSCN при добавлении к раствору соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ связывает ион Fe^{3+} в родановое железо, а при добавлении к раствору соли $3\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$ не связывает. Какая из этих солей двойная и какая комплексная? Приведите уравнения диссоциации обеих солей в водных растворах.

815. Какая масса нитрата серебра необходима для осаждения хлора, содержащегося в 0,3 л 0,01 н. раствора комплексной соли состава $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Координационное число хрома равно 6.

816. На комплексные соединения $PtCl_4 \cdot 4NH_3$ и $PtCl_3 \cdot 3NH_3$ действовали раствором $AgNO_3$. На 1 моль одного соединения для осаждения хлора израсходовано 2 моль $AgNO_3$, а на 1 моль второго соединения — 1 моль $AgNO_3$. Напишите координационные формулы этих соединений, если координационное число Pt^{4+} равно 6. Составьте уравнения реакций взаимодействия этих солей с раствором нитрата серебра в молекулярном и молекулярно-ионном виде.

817. Напишите координационные формулы соединений $Co(NO_3)_2 \cdot 3KNO_2$, $Co(NO_2)_3 \cdot KNO_2 \cdot 2NH_3$, $CoCl_3 \cdot 3NH_3$, если координационное число кобальта 6. Составьте уравнения диссоциации этих соединений.

818. Роданид хрома образует с аммиаком соединения состава: $Cr(SCN)_3 \cdot 4NH_3$, $Cr(SCN)_3 \cdot 3NH_3$, $Cr(SCN)_3 \cdot 5NH_3$. Хлорное железо связывает $\frac{1}{3}$ роданид-иона, содержащегося в первом соединении и $\frac{2}{3}$ — в третьем соединении. При добавлении раствора $FeCl_3$ к раствору второй соли характерного кроваво-красного окрашивания не появляется. Измерение электрической проводимости растворов этих соединений показывает, что первое соединение в водном растворе распадается на два, а третье — на три иона. Раствор второго соединения электрического тока не проводит. Изобразите координационные формулы этих соединений. Напишите уравнения диссоциации этих солей.

819. Координационное число Os^{4+} и Ir^{4+} равно 6. Составьте координационные формулы и напишите уравнения диссоциации в растворе следующих комплексных соединений этих металлов: $2NaNO_2 \cdot OsCl_4$, $Ir(SO_4)_2 \cdot 2KCl$, $OsBr_4 \cdot Ca(NO_3)_2$, $2RbCl \cdot IrCl_4$, $2KCl \cdot Ir(C_2O_4)_2$.

820. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций обмена, происходящих между: а) гексацианоферратом (II) калия и сульфатом меди; б) гексацианокобальтом (II) натрия и сульфатом железа; в) гексацианоферратом (III) калия и нитратом серебра; г) гексахлороплатинатом (II) натрия и хлоридом калия. Образующиеся в результате реакций комплексные соединения нерастворимы в воде.

821. Имеется комплексная соль состава $Ba(CN)_2 \cdot xCu(SCN)_2$. При действии раствора H_2SO_4 весь барий осаждается в виде $BaSO_4$. Напишите координационную формулу этой соли. Какая масса комплексной соли содержалась в растворе, если во взаимодействие вступило 0,125 л 0,25 н. H_2SO_4 ?

822. На осаждение ионов Br^- из раствора комплексной соли $[Cr(H_2O)_6]Br_3$ израсходовано 0,025 л раствора нитрата

серебра с массовой долей AgNO_3 , равной 10 % ($\rho = 1088 \text{ кг/м}^3$). Какая масса комплексной соли содержалась в растворе?

823. Вычислите молярные массы эквивалентов комплексных солей $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]\text{I}_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{I}_2]$ в реакции с AgNO_3 .

§ 50. УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Пример 1. Вычисление концентрации ионов в растворе комплексной соли по константе неустойчивости комплексного иона.

Константа неустойчивости $K_{\text{н}}$ иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ составляет $1 \cdot 10^{-21}$. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,01 М $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем, кроме того, 0,05 М NaCN в 1 л раствора. Степень диссоциации $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ принять равной 1.

Решение.

$$K_{\text{н}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \frac{c_{\text{Ag}^+} c_{\text{CN}^-}^2}{c_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}} = 1 \cdot 10^{-21},$$

так как $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$; $\text{NaCN} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{CN}^-$.

Избыточное количество ионов CN^- сильно смещает равновесие диссоциации $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$ влево, поэтому концентрацией ионов CN^- , получающихся в результате диссоциации комплексного иона, можно пренебречь и считать $c_{\text{CN}^-} = 0,05$ моль/л.

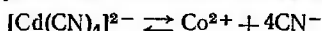
Комплексная соль диссоциирует: $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \rightleftharpoons \text{K}^+ + +[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Концентрация комплексного иона: $c_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1 \cdot 10^{-2} \cdot 1 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Зная значение $K_{\text{н}}$ и концентрации комплексного иона и ионов CN^- , определяем концентрацию ионов серебра:

$$1 \cdot 10^{-21} = \frac{c_{\text{Ag}^+} (5 \cdot 10^{-2})^2}{10^{-2}}; \quad 10^{-23} = c_{\text{Ag}^+} 25 \cdot 10^{-4};$$

$$c_{\text{Ag}^+} = 0,4 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л.}$$

Пример 2. Определение возможности диссоциации комплексного иона по изменению энергии Гиббса процесса диссоциации.

Константа неустойчивости комплексного иона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ равна $7,66 \cdot 10^{-18}$ при 25 °С. Вычислите ΔG_{298}^0 процесса



Решение. Изменение энергии Гиббса связано с константой неустойчивости соотношением

$$\Delta G_{298}^0 = -2,303RT \lg K_{\text{н}}.$$

Вычисляем ΔG_{298}^0 для процесса диссоциации комплексного иона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$:

$$\Delta G_{298}^0 = -2,303 \cdot 8,3144 \cdot 298 \lg 7,66 \cdot 10^{-18} = 97,7 \text{ кДж/моль.}$$

Положительное значение ΔG свидетельствует о малой диссоциации комплексного иона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Пример 3. Определение возможности разрушения комплекс-

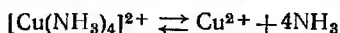
ного иона при добавлении электролита по значениям $K_{\text{н}}$ комплексного иона и ПР малорастворимого соединения.

Пройдет ли образование осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при сливании равных объемов 1,0 М растворов KOH и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, содержащего избыток 0,5 моль аммиака: $K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 9,33 \cdot 10^{-13}$,

$\text{ПР}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 5,6 \cdot 10^{-20}$; степень диссоциации $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и KOH принять равной 1.

Решение. При сливании равных объемов растворов концентрация каждого из компонентов уменьшится в 2 раза, т. е. станет равной: $c_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 0,5$ моль/л; $c_{\text{KOH}} = 0,5$ моль/л; $c_{\text{NH}_3} = 0,25$ моль/л.

В присутствии избытка аммиака равновесие диссоциации иона



сильно смещено влево. Поэтому концентрацией аммиака, получающегося при диссоциации этого иона, можно пренебречь, а концентрацию NH_3 в растворе можно считать равной 0,25 моль/л. Отсюда

$$K_{\text{н}} = \frac{c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot (0,25)^4}{0,5} = 9,33 \cdot 10^{-13};$$

$$c_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{0,5 \cdot 9,33 \cdot 10^{-13}}{0,25^4} = \frac{0,5 \cdot 9,33 \cdot 10^{-13}}{4 \cdot 10^{-2}} = \frac{4,665 \cdot 10^{-13}}{4 \cdot 10^{-2}} =$$

$$= 1,17 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Так как раствор гидроксида калия — сильный электролит



то

$$c_{\text{K}^+} = c_{\text{OH}^-} = 0,5 \text{ моль/л.}$$

Тогда

$$c_{\text{Cu}^{2+}} + c_{\text{OH}^-}^2 = 1,17 \cdot 10^{-10} (5 \cdot 10^{-1})^2 =$$

$$= 1,17 \cdot 10^{-10} \cdot 25 \cdot 10^{-2} = 29,2 \cdot 10^{-12} = 2,9 \cdot 10^{-11};$$

т. е. $c_{\text{Cu}^{2+}} + c_{\text{OH}^-}^2 > \text{ПР}_{\text{Cu}(\text{OH})_2}$.
Следовательно, осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образуется.

824. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,1 М $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$, если константа неустойчивости комплексного иона равна $5,89 \cdot 10^{-8}$. Раствор соли содержит 5 г/л NH_3 .

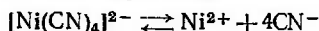
825. Константа неустойчивости иона $[\text{CdI}_4]^{2-}$ составляет $7,94 \cdot 10^{-7}$. Вычислите концентрацию ионов кадмия в 0,1 М $\text{K}_2[\text{CdI}_4]$, содержащем 0,1 моль KI в 1 л раствора.

826. Константа неустойчивости иона $[\text{AlF}_6]^{3-}$ равна $1,45 \cdot 10^{-20}$. Какая масса алюминия в виде ионов содержится в 0,25 л 0,24 н. $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, в котором находится и 2,5 г KF ?

827. Определите концентрацию ионов цинка в 0,5 л 0,05 М $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$, содержащем 0,05 моль KCN . Степень диссоциации KCN равна 85 %; $K_{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}} = 1,0 \cdot 10^{-16}$.

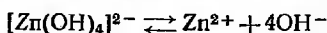
828. Константа неустойчивости иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$ равна $1,38 \cdot 10^{-30}$. Сколько граммов ртути в виде ионов содержится в 0,1 л 0,01 М $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, в котором находится 5 г NaI ? Выпадает ли осадок $\text{Hg}(\text{OH})_2$, если к этому раствору добавить 0,0001 моль KOH . $\text{P}_{\text{P}_{\text{Hg}(\text{OH})_2}} = 10^{-26}$.

829. Вычислите ΔG^0 процесса



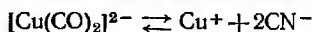
если $K_{\text{H}} = 1,0 \cdot 10^{-22}$ при 20 °С.

830. Константа неустойчивости иона $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ при 25 °С равна $7,08 \cdot 10^{-16}$. Рассчитайте ΔG^0 процесса



и покажите, какая реакция может протекать самопроизвольно в растворе, содержащем эти ионы.

831. Изменение энергии Гиббса для процесса



при 25 °С равно 137,0 кДж/моль. Вычислите K_{H} этого комплексного иона.

832. Произойдет ли образование осадка карбоната цинка, если к 0,005 М раствору $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, содержащему 0,05 моль NH_3 , прибавить равный объем 0,001 М раствора K_2CO_3 ? Константа неустойчивости иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ равна $2 \cdot 10^{-9}$. Произведение растворимости ZnCO_3 составляет $6 \cdot 10^{-11}$.

833. При какой концентрации ионов S^{2-} произойдет выпадение осадка FeS из 0,003 М раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, содержащего 0,01 моль KCN в 2 л раствора? $\text{P}_{\text{P}_{\text{FeS}}} = 3,7 \cdot 10^{-19}$, $K_{\text{H}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 1 \cdot 10^{-24}$.

834. Произойдет ли образование осадка CdCO_3 , если к 2 л 0,05 М раствора $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, содержащего избыток 0,6 М KCN , добавить 1 л 0,03 М раствора K_2CO_3 ? $K_{\text{H}}[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 7,66 \cdot 10^{-18}$; $\text{P}_{\text{P}_{\text{CdCO}_3}} = 2,5 \cdot 10^{-14}$.

835. Какая масса NaCN должна содержаться в 1 л 0,005 М раствора $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, чтобы прибавление 0,004 г NaOH к 2 л раствора не вызвало образование осадка $\text{Ni}(\text{OH})_2$? $\text{P}_{\text{P}_{\text{Ni}(\text{OH})_2}} = 1,6 \cdot 10^{-14}$, $K_{\text{H}}[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} = 1 \cdot 10^{-22}$.

836. Константа неустойчивости иона $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ равна $6,03 \cdot 10^{-16}$. Образуется ли осадок сульфида ртути (II), если к 1 л 0,005 М раствора соли $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$, содержащего 0,002 моль KCl , добавить 1 л 0,005 М раствора K_2S ? Образуется ли осадок гидроксида ртути (II), если к 1 л этого раствора добавить 0,02 моль KOH ? $\text{P}_{\text{P}_{\text{HgS}}} = 4,0 \cdot 10^{-53}$; $\text{P}_{\text{P}_{\text{Hg}(\text{OH})_2}} = 1 \cdot 10^{-26}$.

ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.
СИНТЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

§ 51. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Пример 1. Описание химической связи в молекулах органических соединений.

Опишите химическую связь в молекуле пропилена. Подсчитайте число «чистых» s -, p - и sp^3 -, sp^2 -гибридных орбиталей, участвующих в образовании σ - и π -связей.

Решение. В молекуле пропилена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ оба атома углерода, образующие двойную связь, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. За счет одной из sp^2 -гибридных орбиталей образуется σ -связь между обоими атомами углерода. Оставшиеся sp^2 -гибридные орбитали (по две у каждого атома углерода) затрачиваются на образование связей с атомами водорода и атомом углерода метилрадикала. У каждого атома углерода с двойной связью имеется еще по одному «чистому» негибридизованному p -электро-ну. Их орбитали, расположенные перпендикулярно к углерод—углеродной σ -связи, образуют между атомами углерода π -связь. В метилрадикале атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации и образует три σ -связи с атомами водорода и одну σ -связь с атомами углерода, имеющими двойную связь. Все шесть атомов водорода на образование шести σ -связей с атомами углерода поставляют s -орбитали. Итак, в образовании σ - и π -связей молекулы пропилена участвуют шесть s -орбиталей, две p -орбитали, шесть sp^2 -орбиталей, четыре sp^3 -орбитали.

Пример 2. Вычисление ковалентного радиуса атома.

Вычислите ковалентные радиусы атомов углерода в состоянии sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизации, если длины связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ соответственно равны $1,54 \cdot 10^{-10}$, $1,33 \cdot 10^{-10}$, $1,20 \cdot 10^{-10}$ м.

Решение. Длина ковалентной связи — величина аддитивная, она примерно равна сумме ковалентных радиусов двух связанных между собой атомов. Отсюда ковалентные радиусы атомов углерода в состояниях sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизации соответственно равны $0,77 \cdot 10^{-10}$; $0,67 \cdot 10^{-10}$; $0,60 \cdot 10^{-10}$ м.

Пример 3. Влияние замещающих групп на свойства молекул.

Расположите следующие кислоты в порядке возрастания констант диссоциации K_d : а) циануксусная кислота; б) α -цианопропионовая кислота; в) β -цианопропионовая кислота.

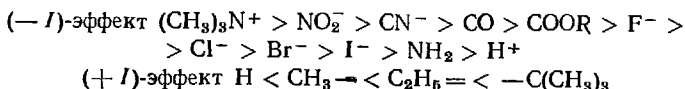
Решение. Наличие замещающих групп в молекуле органического соединения изменяет многие свойства данного соединения, в том числе процесс диссоциации органических веществ. Влияние замещающих групп на свойства молекул характеризуется величиной и знаком индукционного эффекта I .

Индукционным эффектом называют смещение электронной плотности атомов углерода, образующих σ -связь, под влиянием замещающих атомов или атомных групп, он может быть отрицательным ($-I$) или положительным ($+I$). Индукционный эффект заместителей сравнивают с водородом, индукционный эффект которого принят равным нулю,

Отрицательным индукционным ($-I$) эффектом называют смещение электронной плотности к заместителю, обладающему большим сродством к электрону, чем водород.

Положительным индукционным ($+I$) эффектом называют смещение (отталкивание) электронной плотности от заместителя, обладающего меньшим сродством к электрону, чем водород.

Смещение электронной плотности передается вдоль углеродной цепи молекулы с затухающей силой по мере удаления от заместителя, при этом уменьшается величина индукционного эффекта. По силе и направлению индукционного эффекта заместители можно расположить в следующий ряд:



В соединениях, приведенных в задаче, цианогруппа CN^- проявляет значительный отрицательный эффект, поэтому все три кислоты будут сильнее уксусной. Так как ($-I$)-эффект заместителя быстро уменьшается по мере удаления его по цепи, то очевидно, что наиболее слабой кислотой является β -цианопропионовая, наиболее сильной — цианоуксусная кислота. Из приведенных кислот средним значением $K_{\text{д}}$ обладает α -цианопропионовая кислота, которая должна быть сильнее β -цианопропионовой и слабее цианоуксусной кислоты. Это объясняется тем, что метильная группа проявляет ($+I$)-эффект и ослабляет процесс диссоциации. Следовательно, уменьшает константу диссоциации. В порядке возрастания значений $K_{\text{д}}$ кислоты можно расположить в следующем порядке: пропионовая кислота $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$ ($1,3 \cdot 10^{-5}$); уксусная кислота CH_3COOH ($1,8 \cdot 10^{-5}$); β -цианопропионовая $\text{NC—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ ($3,66 \cdot 10^{-6}$); α -цианопропионовая $\text{CH}_3\text{—CH—COOH}$ ($1,2 \cdot 10^{-4}$); цианоуксусная

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CN} \\ \text{кислота } \text{NC—CH}_2\text{COOH} \end{array} \quad (3,4 \cdot 10^{-3}).$$

837. Опишите химическую связь в молекуле пропана. Сколько s - и sp^3 -орбиталей участвуют в образовании σ -связей?

838. Какие орбитали участвуют в образовании σ - и π -связей в молекуле бутилена?

839. Опишите химическую связь в молекуле метилацетилена. Сколько s -, p - и гибридных орбиталей участвуют в образовании σ - и π -связей?

840. Опишите химическую связь в молекуле метилбутадиена. Какие орбитали и в каком количестве участвуют в образовании σ - и π -связей в молекуле изопрена (метилбутадиена).

841. Вычислите ковалентные радиусы атомов углерода, хлора, азота в каждой из приведенных группировок, если длины связей C=O , C—Cl , $\text{C}\equiv\text{N}$ соответственно равны (м): $1,21 \cdot 10^{-10}$, $1,76 \cdot 10^{-10}$, $1,15 \cdot 10^{-10}$.

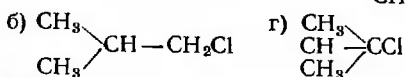
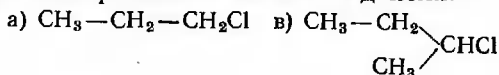
842. Определите длину σ -связей в молекулах этана, пропилена, метилацетилена, пользуясь данными табл. 4 приложения.

843. Вычислите примерную длину ковалентных связей С—С и С—Н в молекулах пропана и бутадиена, определив состояния гибридизации атомных орбиталей углерода в данных соединениях.

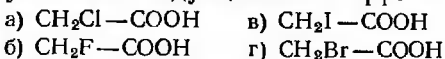
844. Определите длину диполя, если электрический момент диполя нитробензола равен $0,132 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

845. Какие из приведенных значений электрических моментов диполей (Кл·м): $0,591 \cdot 10^{-29}$, $0,603 \cdot 10^{-29}$, $0,558 \times 10^{-29}$ — соответствуют молекулам монохлор метана, монобром метана, моноиод метана? Ответ мотивируйте, определите длину диполя и сравнив значения электроотрицательности атомов галогенов.

846. Учитывая индукционный эффект, определите, какое из соединений алкилхлоридов характеризуется наибольшим электрическим моментом диполя:



847. Приведенные ниже вещества расположите в порядке убывания индукционного эффекта:



848. В какой из приведенных кислот наиболее сильно выражен ($-I$)-эффект: α -хлормасляной, β -хлормасляной, γ -хлормасляной?

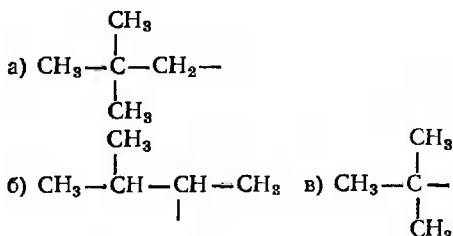
849. Напишите формулы бензойной, *n*-этилбензойной, *n*-метилбензойной кислот. Какая из них является наиболее сильной?

850. Исходя из значений электроотрицательностей атомов галогенов, укажите, как меняется сила приведенных ниже кислот: уксусной, монохлоруксусной, монобромуксусной, моноиодуксусной, монофторуксусной (значения электроотрицательностей см. табл. 3 приложения).

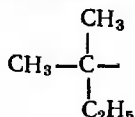
§ 52. ЯВЛЕНИЕ ИЗОМЕРИИ. *цис*-, *транс*-ИЗОМЕРИЯ. КОНФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ ЦЕПЕЙ

Пример 1. Изомерия ациклических соединений.

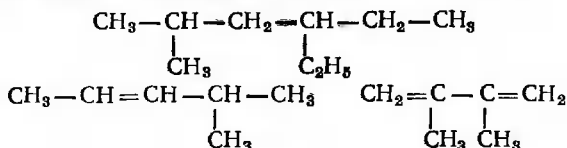
Какой из приведенных алкильных радикалов называют третичным амиловым:



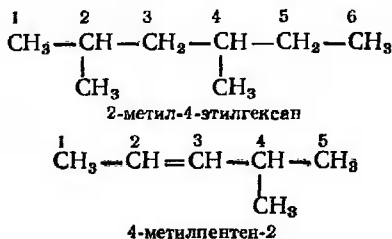
Решение. В алкильных группах первичным атомом углерода называют такой атом, который связан с одним себе подобным атомом углерода и двумя атомами водорода; вторичным — с двумя себе подобными атомами углерода, третичным — с тремя, четвертичным — с четырьмя атомами углерода. Очевидно, что первичные атомы могут находиться только на концах углеродной цепи, вторичные — внутри цепи (или цикла), а третичные и четвертичные — в местах разветвлений. Следовательно, третичный амилрадикал представлен формулой

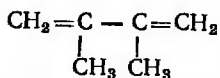


Пример 2. Номенклатура ациклических соединений.
 Дайте название следующим соединениям:



Решение. По номенклатуре ИЮПАК для названия алкановых (насыщенных) углеродов главной считается самая длинная цепь углеродных атомов; боковые цепи рассматриваются как заместители в главной цепи, причем нумерацию углеродных атомов ведут с того конца, к которому ближе боковая цепь. В непредельных углеводородах главной считается цепь (она может быть и не самой длинной) с наибольшим числом кратных связей. Нумеруют ее вне зависимости от положения боковых цепей так, чтобы кратные связи получили наименьшие номера. Приведем примеры названия соединений:

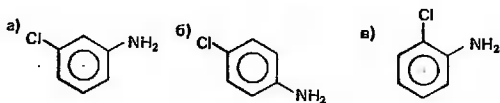




2, 3-диметилбутадиен-1, 3

Пример 3. Изомерия соединений на примере молекул ароматических углеводородов.

Дайте названия соединениям, если приведенные структурные формулы изображают изомеры хлоранилина:

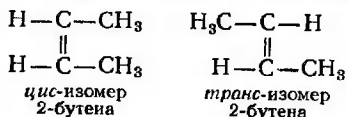


Решение. Положения замещающих групп в ароматическом кольце имеют разные названия. Если замещающие группы стоят у соседних атомов углерода, то к названию соединений добавляют приставку *орто*-. Если замещающие группы расположены через один атом углерода, то к названию изомера добавляют приставку *мета*-; если через два атома углерода, — приставку *пара*-. Следовательно, приведенные изомеры хлоранилина называют: *мета*-хлоранилин (а), *пара*-хлоранилин (б), *орто*-хлоранилин (в).

Пример 4. Пространственная *цис*, *транс*-изомерия.

Напишите структурные формулы *цис*- и *транс*-изомеров 2-бутена.

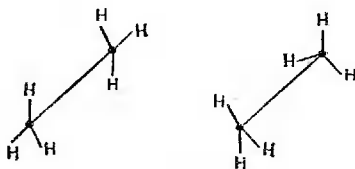
Решение. Пространственная *цис*- и *транс*-изомерия (геометрическая изомерия) — существование изомеров веществ с различным расположением замещающих групп по отношению к плоскости двойной (или тройной) связи. Расположение замещающих групп по одну сторону плоскости двойной связи дает *цис*-изомер, по разные стороны — *транс*-изомер. Следовательно,



Пример 5. Поворотная изомерия (конформация). Перспективное изображение формул.

Изобразите перспективные формулы для конформаций этана.

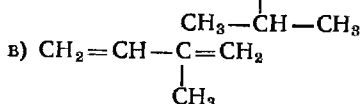
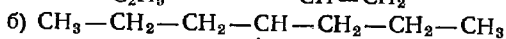
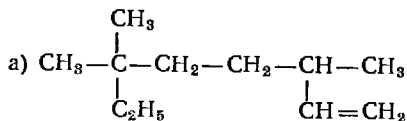
Решение. Различные геометрические формулы молекул, переходящие друг в друга путем вращения вокруг ординарных связей, называют *конформациями*. Молекула этана может быть изображена в виде двух форм с различным поворотом метильных групп:



конформации этана

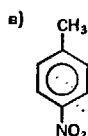
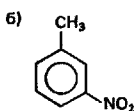
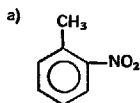
853. Напишите формулы соединений, если даны их названия по номенклатуре ИЮПАК: а) 4-бутил-2,2-диметил-октан; б) 2,3-диэтилбутан; в) 2,3-диметилбутадиен-1,3.

854. Дайте название по номенклатуре ИЮПАК следующим соединениям:



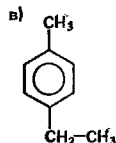
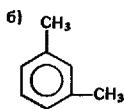
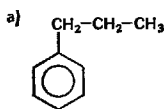
855. Напишите рациональные структурные формулы следующих соединений: а) 2,3-диметил-3-гексен; б) 3,3-диэтилпентан; в) 1,3-пентадиен.

856. Дайте название изомерам нитротолуола:



857. Напишите структурные формулы и дайте названия всех изомеров крезола.

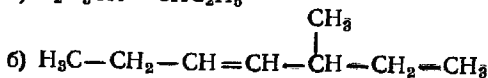
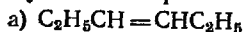
858. Назовите следующие соединения:

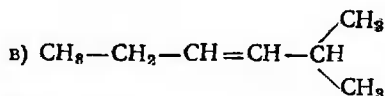


859. Напишите структурные формулы и дайте названия изомеров двусосновой ароматической кислоты (фталиевой кислоты).

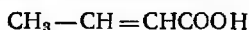
860. Напишите структурные формулы *цис*- и *транс*-изомеров дихлорэтилена $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ и стильбена $\text{C}_6\text{H}_6\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$.

861. Какие из приведенных соединений могут существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров? Приведите структурные формулы изомеров:

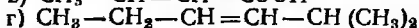
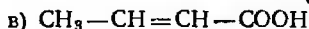
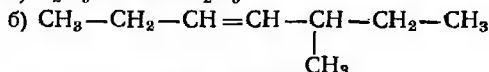
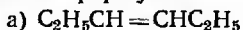




862. Изобразите в виде структурных формул *цис*- и *транс*-изомеры приведенной кислоты и дайте им название:



863. Какие из приведенных соединений могут существовать в виде *цис*-, *транс*-изомеров? Приведите их структурные формулы:



864. Представьте структурные формулы *цис*- и *транс*-изомеров коричной кислоты и дибромэтилена.

865. Изобразите в виде перспективных формул конформации бутана (заторможенную и заслоненную формы).

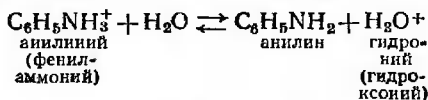
866. Приведите проекционные формулы Ньюмена для конформаций дихлорэтана.

867. Изобразите в виде проекционных формул Ньюмена поворотные (конформационные) изомеры гексахлорэтана. Укажите, какая из форм — заторможенная или заслоненная — более устойчива, приняв во внимание, что заслоненной форме соответствует максимум энергии.

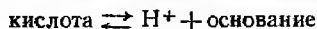
§ 53. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Пример 1. Кислотно-основные свойства органических соединений.

Определите, какие вещества в приведенной ниже реакции проявляют свойства кислоты, а какие — основания:

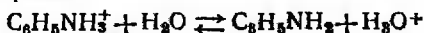


Решение. Кислоту и основание, связанных уравнением



называют сопряженными.

Кислотой называют любое вещество (или частицу) с дефицитом электронов, основанием — любое вещество (или частицу) с избытком электронов. Кислоты — доноры протонов, а основания — их акцепторы. В реакции



анилин $C_6H_5NH_2$ и вода проявляют свойства основания, а катионы — анилий $C_6H_5NH_2^+$ и гидроний H_3O^+ — свойства кислот.

Пример 2. Влияние индукционного эффекта на свойства органических кислот.

Какая из приведенных кислот (трихлоруксусная, монохлоруксусная, уксусная) наиболее сильная; какой из анионов этих кислот проявляет самые слабые основные свойства?

Решение. В молекуле трихлоруксусной кислоты CCl_3COOH наиболее сильно проявляется отрицательный индукционный ($-I$)-эффект, поэтому она является более сильной кислотой по сравнению с монохлоруксусной $CH_2Cl-COOH$ и уксусной кислотами. Для сравнения приведены константы диссоциации указанных кислот:

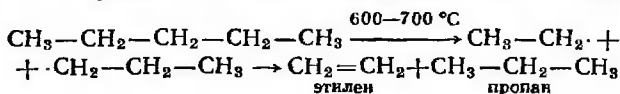
Кислота	CCl_3COOH	$CH_2ClCOOH$	CH_3COOH
K_d	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,82 \cdot 10^{-5}$

Чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное с ней основание. Следовательно, анион CCl_3COO^- проявляет меньшие основные свойства, чем анион CH_2ClCOO^- , а анион CH_3COO^- — еще меньшие.

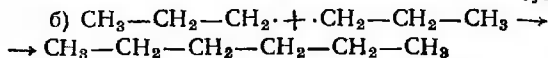
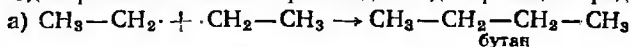
Пример 3. Гомолитический разрыв σ -связей в молекулах органических соединений.

Напишите уравнения реакций, протекающих при крекинге пентана, помня, что при термическом крекинге углеводородов происходит гомолитический разрыв σ -связей.

Решение. Гомолитическое расщепление (или разрыв) ковалентной связи происходит вследствие симметричного разрыва электронной пары. При термическом крекинге пентана происходит гомолитический разрыв σ -связей и образование радикалов, которые затем различно взаимодействуют друг с другом в зависимости от условий крекинга. В результате взаимодействия радикалов образуются конечные продукты реакции. Термический крекинг пентана может быть представлен следующими уравнениями реакций:



Одновременно может происходить димеризация радикалов:



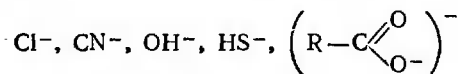
Пример 4. Механизм реакции нуклеофильного замещения.

Изомерные иод-бутаны в реакциях замещения взаимодействуют по разному механизму: третичный иодистый бутил по механизму S_N1 , а первичный — по механизму S_N2 . Объясните, в чем состоит различие этих механизмов и причину их различия.

Решение. В гетеролитических реакциях замещения образование новой связи происходит благодаря реакциям нуклеофильного и электрофильного замещения.

Реакциями нуклеофильного замещения называют такие реакции, когда «богатый» электронами реагент предоставляет свои электроны для образования новой ковалентной связи. Реагенты, несущие триплетный заряд, а также нейтральные молекулы, имеющие в своем составе атомы со свободными парами электронов, — нуклео-

фильные реагенты. К ним относятся отрицательно заряженные ионы:

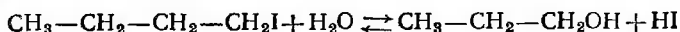


а также молекулы: $\text{R}_3-\ddot{\text{N}}$, $\text{R}_1-\ddot{\text{S}}-\text{R}_2$, $\text{R}_1-\ddot{\text{O}}-\text{R}_2$ и т. д.

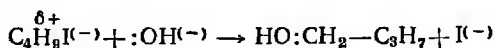
Реакциями электрофильного замещения называют реакции, при которых «бедный» электронами атакующий реагент присоединяет к себе пару электронов от атакуемого компонента с образованием новой ковалентной связи. К электрофильным реагентам относят положительно заряженные ионы H^+ , NO_2^+ и все нейтральные молекулы, в состав которых входят атомы с недоукомплектованными электронными орбиталями.

Очевидно, что в гетеролитических реакциях одно вещество бывает нуклеофильным реагентом, а другое — электрофильным. В реакциях замещения приняты следующие обозначения: S — замещение; S_N — реакции нуклеофильного замещения; S_E — реакции электрофильного замещения; S_R — реакция радикального замещения.

Цифры 1 и 2 обозначают соответственно молекулярность реакции. По типу S_N2 взаимодействует с водой первичный иодистый бутил:



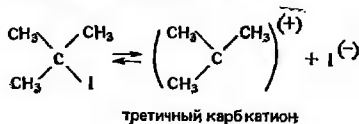
Для осуществления реакции по механизму S_N2 имеет значение легкость подхода нуклеофила к молекуле, в данном случае нуклеофила $:\text{OH}^-$ к неразветвленной молекуле первичного иодистого бутила:



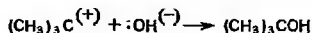
В реакции участвуют две молекулы.

Третичный иодистый бутил взаимодействует с водой по механизму S_N1 , так как разветвленная углеродная молекула тормозит подход нуклеофила. Мономолекулярная реакция S_N1 идет в две стадии.

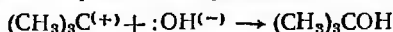
Первая стадия — гетеролитическое расщепление молекулы (ионизация третичного иодистого бутила):



Вторая стадия — реакция карбкатиона с гидроксидом:



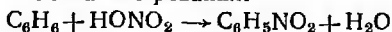
Вторая стадия — реакция карбкатиона с гидроксидом:



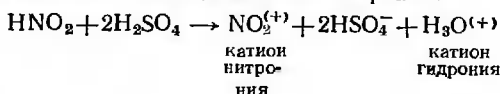
Пример 5. Объяснение механизма реакции электрофильного замещения.

Написать уравнение реакции нитрования бензола в присутствии H_2SO_4 , помня, что этот процесс является реакцией электрофильного замещения.

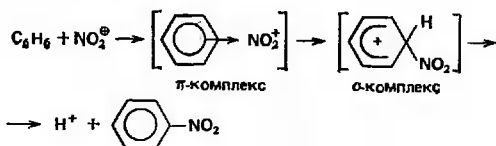
Решение. Схема нитрования:



Реакция протекает по механизму замещения. Первая стадия — образование активной частицы катиона нитрония:



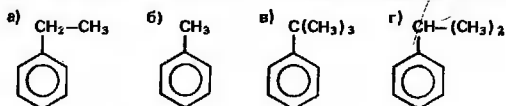
Вторая стадия — взаимодействие катиона нитрония с π -электронным облаком ароматического ядра с образованием π -комплекса, затем два электрона из шести π -электронов локализуются у одного атома углерода и участвуют в образовании новой ковалентной σ -связи с вступающим заместителем, а остальные четыре электрона распределяются между пятью атомами углерода. Так образуется промежуточный карбокатион, σ -комплекс, в котором нарушена ароматичность. Нарушение ароматического состояния невыгодно, поскольку ароматическое ядро обладает большой устойчивостью. Поэтому происходит быстрая потеря протона, а ароматичность восстанавливается. Реакция идет по схеме:



Ускорение реакции нитрования достигается введенным в реакционную смесь серной кислоты для образования катиона нитрония и связывания молекул воды, присутствие которых замедляет процесс.

Пример 6. Правила ориентации при реакциях электрофильного замещения в ряду производных бензола.

Напишите реакции нитрования следующих алкилбензолов:



Объясните, в какой последовательности увеличивается количество *para*-изомеров в данных реакциях электрофильного замещения.

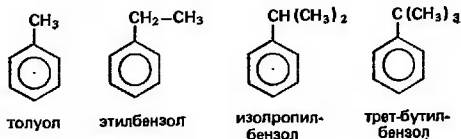
Решение. Место вступления нового электрофильного заместителя определяется природой уже имеющегося в ядре заместителя. Имеющийся в ароматическом ядре заместитель направляет вступающий в реакцию электрофильный реагент к атому углерода с наибольшей электронной плотностью. Все заместители по их ориентирующему действию при реакциях электрофильного замещения в бензольном ядре можно разделить на заместители первого и второго рода.

1. Заместители первого рода повышают электронную плотность в *орто*- и *para*-положении. При наличии заместителей первого

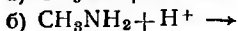
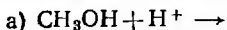
рода энергия активации для реакции электрофильного замещения в *орто*- и *пара*-положениях меньше, чем в *мета*-положении. Заместители первого рода направляют вступающий в реакцию электрофил в *орто*- и *пара*-положение. Их называют *орто*- и *пара*-ориентантами. К ним относят алкильные группы, галогены, OH^- , H_2^- , $-\text{NHR}$, $-\text{OR}$, $-\text{NR}_2$ и др.

2. Заместители второго рода понижают электронную плотность в *орто*- и *пара*-положениях и благоприятствуют вступлению электрофила в *мета*-положение. Заместители второго рода (*мета*-ориентанты) направляют вступающий в реакцию электрофил в *мета*-положение. К ним относят $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, CN^- , NO_2^- , $-\text{SO}_3\text{H}$, R_3N^+ и др.

В приведенных соединениях алкильные радикалы — заместители первого рода, т. е. *орто*-, *пара*-ориентанты. При нитровании указанных алкилбензолов получается семь *орто*- и *пара*-изомеров. В данном примере нужно, кроме того, учесть, что количество *пара*-изомеров зависит от того, в какой степени атака электрофильного реагента в *орто*-положении экранирована алкильной группой. Следовательно, количество *пара*-изомеров при нитровании будет увеличиваться в ряду — толуол, этилбензол, изопропилбензол и *трет*-бутилбензол:

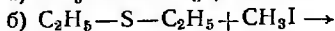
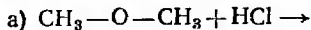


868. Укажите, какое вещество, по Льюису, является кислотой, а какое основанием в следующих реакциях:



Допишите уравнения реакций и назовите конечные продукты реакции.

869. Напишите следующие уравнения реакций и ответьте, какие из приведенных веществ, по Льюису, являются кислотами и какие — основаниями:



870. Каковы сопряженные кислоты следующих оснований: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$?

871. Напишите сопряженные основания следующих кислот: CH_3NH_2 , CH_3NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$, H_3O^+ .

872. Напишите уравнения реакций, протекающих при крекинге *n*-бутана и *n*-гексана.

873. Напишите формулы веществ, которые могут быть получены рекомбинацией свободных радикалов, образовав-

шихся при гомолитическом распаде молекул: а) этана; б) пропана.

874. Укажите наиболее вероятный механизм реакций гидролиза бромистых алкилов: CH_3Br , $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Br}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$.

875. Какое из третичных галогензамещенных соединений будет быстрее вступать в реакцию гидролиза: $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CI}$? Следует помнить, что реакция идет по механизму S_N1 .

876. Как изменится скорость гидролиза по механизму S_N1 метилдифенилхлорметана $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CClCH}_3$ в присутствии NaClO (0,03 моль/л), в присутствии NaCl (0,03 моль)?

877. Помня, что нуклеофильность повышается с увеличением основности, расположите в ряд по увеличению основности и нуклеофильности следующие соединения: CCl_3CONa , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{ONa}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CONa}$.

878. Какое из приведенных соединений $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Br}$ или $\text{CH}_3\text{—CBr—CH}_3$ будет лучше вступать в реакцию



нуклеофильного замещения с образованием спиртов?

879. По механизму нуклеофильного или электрофильного замещения протекают реакции замещения у хлористого бензила $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ и трифенилхлорметана $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$, помня, что они легко образуют карбокатионы?

880. Как происходит реакция бромирования бензола в присутствии безводного FeCl_3 в качестве катализатора? Напишите уравнения реакций и объясните роль электрофильного агента.

881. Напишите уравнение реакций хлорирования бензола в присутствии катализатора AlCl_3 и объясните механизм процесса электрофильного замещения.

882. Напишите уравнения реакций хлорирования метана. Объясните механизм S_R этой реакции.

883. Объясните радикальный механизм S_R реакции сульфохлорирования пропана.

884. Выход *мета*-нитропроизводного при нитровании хлористого бензила, бензилидена и бензотрихлорида соответственно равен (%): 15, 34 и 64. Напишите формулы полученных веществ и объясните различный выход продуктов.

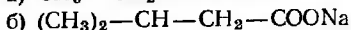
885. В какие положения направляет нитрогруппа заместители в реакциях нуклеофильного замещения в ароматических соединениях. Какие вещества образуются при нагревании нитробензола с едким кали (КОН взят твердый, порошкообразный)?

886. Напишите уравнения реакций между веществами, учитывая ориентирующее действие заместителей: а) *мета*-нитротолуола с хлором (в присутствии FeCl_3); б) *мета*-ксилола с азотной кислотой (концентрированная HNO_3); в) *орто*-нитротолуола с серной кислотой (концентрированная, дымящей).

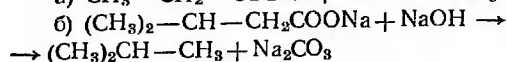
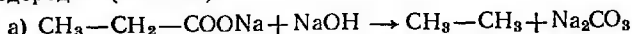
§ 54. УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Пример 1. Получение алкановых углеводородов.

Напишите уравнения реакций, которые будут протекать при нагревании с едким натром:



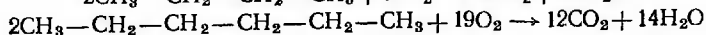
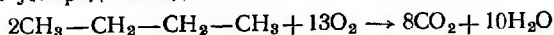
Решение. Уравнения реакции получения предельных углеводородов (алканов):



Пример 2. Свойства алканов (реакции сгорания) насыщенных углеводородов.

Напишите уравнения реакций полного сгорания в кислороде бутана и гексана.

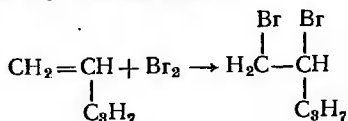
Решение. Реакции сгорания протекают с образованием диоксида углерода и воды:



Пример 3. Свойства алкенов (ненасыщенных углеводородов).

К 0,7 г пентена приливают раствор брома в тетрахлориде углерода с содержанием 160 г Br_2 в 1 л раствора. Какой объем (мл) этого раствора нужно для реакции?

Решение. Характерная для алкенов реакция присоединения брома к пентену идет по уравнению

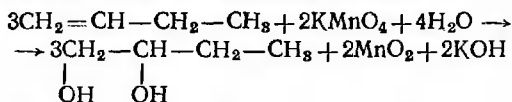


Конец реакции определяется по появлению светло-желтой окраски раствора, свидетельствующей о том, что присоединение брома прошло полностью, а избыток его дал окраску раствору. $M_{\text{C}_5\text{H}_{10}} = 70$ г/моль; $M_{\text{Br}_2} = 160$ г/моль. 0,7 г пентена составляют $0,7/70 = 0,01$ моль. В соответствии с уравнением в реакцию должно вступить 0,01 моль Br_2 , т. е. 1,6 г Br_2 , которые содержатся в 10 мл раствора $(1000 \cdot 1,6)/160$.

Пример 4. Окисление алкенов (ненасыщенных углеводородов ряда этилена).

Рассчитайте массу KMnO_4 , необходимую для окисления 7,0 г бутилена до бутиленгликоля.

Решение. Уравнение реакции окисления:



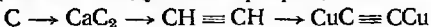
$M_{\text{C}_4\text{H}_8} = 56$ г/моль; $M_{\text{KMnO}_4} = 158$ г/моль. С KMnO_4 взаимодействует 125 моль бутилена.

В соответствии с уравнением реакции:

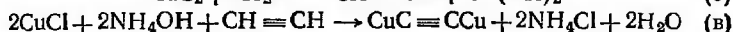
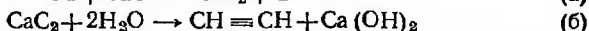
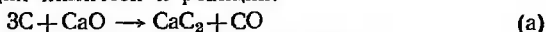
$$\begin{aligned} 3 \text{ моль } \text{C}_4\text{H}_8 - 2 \text{ моль } \text{KMnO}_4 & \quad x = \frac{0,125 \cdot 2}{3} = 0,083 \text{ моль } \text{KMnO}_4 \\ 0,125 \text{ » } \text{C}_4\text{H}_8 - x \text{ » } \text{KMnO}_4 & \\ m_{\text{KMnO}_4} = 0,083 \cdot 158 & = 13,1 \text{ г.} \end{aligned}$$

Пример 5. Свойства алкинов (ненасыщенных углеводородов ряда ацетилена).

Как осуществить следующие превращения:



Решение. Данные превращения можно осуществить с помощью следующих химических реакций:

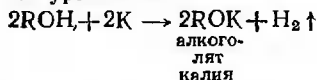


Характерным свойством алкинов является образование малорастворимых ацетиленидов таких металлов, как медь, серебро и др. Образование красного осадка ацетиленида меди приведено уравнением (в).

Пример 6. Реакция спирта с металлами.

Определите молекулярную массу одноатомного спирта, если при действии металлического калия на 3,6 г спирта было получено 672 мл водорода (н. у.).

Решение. Реакция взаимодействия спирта со щелочными металлами выражается уравнением



В результате реакции было получено $672/22400 = 0,03$ моль H_2 . Следовательно, во взаимодействии с металлическим калием вступило 0,06 моль одноатомного спирта. Отсюда $M_{\text{ROH}} = 3,6/0,06 = 60$ г/моль.

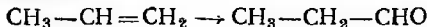
В общем виде формула одноатомного спирта: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$. Тогда

$$M_{\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}} = 12n + 2n + 1 + 17 = 60; \quad 14n = 42; \quad n = 3.$$

Итак, для реакции был взят пропиловый спирт $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

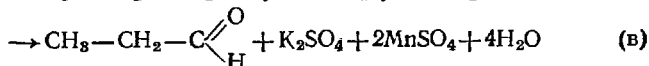
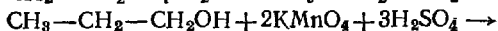
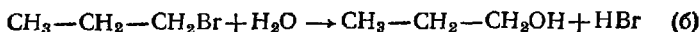
Пример 7. Реакция получения альдегидов.

Предложите схему превращения и напишите уравнения соответствующих реакций:



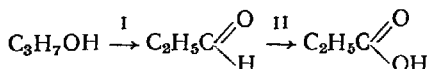
Решение. В данной схеме получения альдегида могут быть приведены следующие реакции:



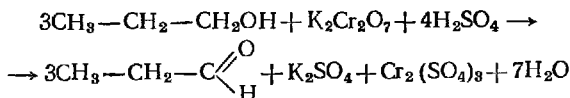


Пример 8. Реакция окисления органических соединений.

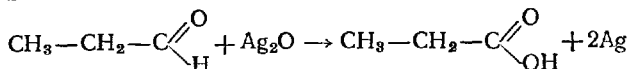
С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:



Решение. Окисление (I) пропилового спирта в пропионовый альдегид можно осуществить раствором дихромата калия в кислой среде. Реакция идет по уравнению

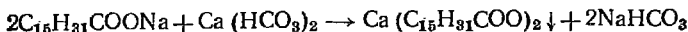


Окисление (II) пропинового альдегида в пропионовую кислоту (реакция серебряного зеркала) протекает по уравнению



Пример 9. Свойства солей высокомолекулярных жирных кислот. Объясните, какой процесс происходит при вливании раствора пальмитата натрия в воду, содержащую дикарбонат кальция.

Решение.

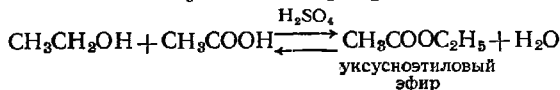
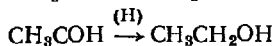
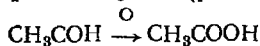


Происходит выпадение осадка пальмитата (кальциевого мыла), поэтому в жесткой воде мыло плохо мылится, при этом сильно ухудшается моющая способность натриевого мыла.

Пример 10. Реакции, связанные с получением сложных эфиров.

Напишите уравнения всех реакций синтеза уксусноэтилового эфира из ацетилена.

Решение.

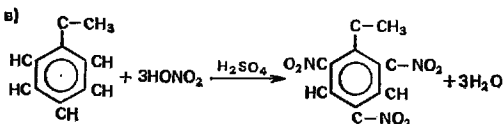
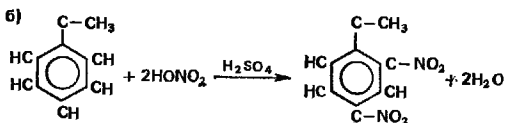
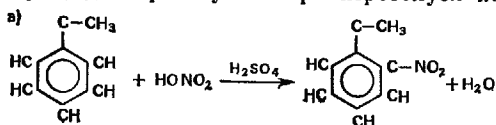


Реакцию взаимодействия спирта и кислоты называют *реакцией этерификации*, реакцию гидролиза сложного эфира — *реакцией омыления*. Эти реакции являются обратимыми, и для смещения равновесия (большого выхода получения сложного эфира) добавляют H_2SO_4 в качестве водоотнимающего вещества,

Пример 11. Получение нитросоединений.

При действии нитрующей смеси на толуол было получено вещество, в котором содержалось 15,4 % азота. Какое вещество было получено в результате реакции нитрования? Написать формулу полученного нитросоединения.

Решение. При нитровании толуола могут быть получены моонитротолуол, динитротолуол и тринитротолуол по реакциям:

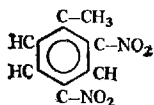


Для решения задачи необходимо определить массовую долю (%) азота в молекулах нитросоединений.

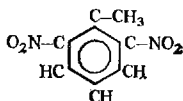
Содержание азота в молекуле моонитротолуола $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{NO})$ $M=137$ г/моль. Следовательно,
 137 г — 100 %
 14 » — x »
 $x = \frac{14 \cdot 100}{137} = 10,2\%$ азота

Содержание азота в молекуле динитротолуола $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ $M=182$ г/моль. Следовательно,
 182 г — 100 %
 28 » — x »
 $x = \frac{28 \cdot 100}{182} = 15,38\%$.

Итак, при нитровании был получен динитротолуол. Учитывая правило ориентации, могут быть получены изомеры 2,4-динитротолуол или 2,6-динитротолуол:



2,4-динитротолуол

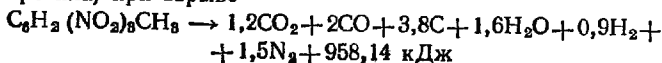


2,6-динитротолуол

Пример 12. Расчеты, связанные с реакцией разложения нитросоединений.

Сколько тола взорвалось, если в результате взрыва образовалось (и. у.) 98,0 л оксида углерода (II)?

Решение. Уравнение разложения тола (тринитротолуола, или тротила) при взрыве



Молярная масса тола 229 г/моль.

$$\begin{array}{l} 229 \text{ г} - 2 \cdot 22,4 \text{ л} \\ x \text{ »} - 98,0 \text{ »} \end{array} \quad x = \frac{229 \cdot 98,0}{2 \cdot 22,4} = 496,0 \text{ г.}$$

При взрыве 496,0 г тола образовалось 98,0 л оксида углерода (II).

Пример 13. Получение анилина.

Напишите уравнение реакции получения анилина по способу Н. Н. Зинина. Определите теоретический выход анилина при восстановлении 36,9 г нитробензола.

Решение. Н. Н. Зинин (1842) впервые получил анилин, действуя на нитробензол сернистым аммонием. Уравнение реакции восстановления нитробензола в анилине следующее:



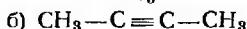
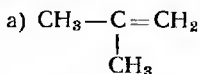
$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 123$ г/моль; $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 93$ г/моль. Масса полученного анилина:

$$\begin{array}{l} 123 \text{ г} - 93 \text{ г} \\ 36,9 \text{ »} - x \text{ »} \end{array} \quad x = \frac{36,9 \cdot 93}{123} = 27,9 \text{ г анилина.}$$

887. Напишите уравнения реакций получения пропана и бутана декарбоксилированием соответствующих натриевых солей карбоновых кислот.

888. Какими способами можно получить пропан и гексан?

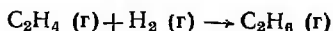
889. Напишите уравнения реакций, протекающих при гидрировании над никелевым катализатором следующих соединений:



890. Напишите уравнения реакций полного сгорания в кислороде пропана и пентана.

891. Определите стандартную теплоту образования из простых веществ метана, если стандартные энтальпии $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ и $\text{CO}_2(\text{г})$ соответственно равны $-285,84$ и $-393,41$ кДж/моль, а теплота сгорания метана $-890,31$ кДж/моль.

892. Найдите стандартную теплоту реакции гидрирования этилена



если теплоты сгорания этилена, водорода и этана соответственно равны $-1410,97$; $-285,84$; $-1559,88$ кДж/моль. Конечные продукты сгорания $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$.

893. Определите изменение энтальпии реакции изомеризации 1 моль циклопропана в пропилен, если стандартная

теплота образования пропилена равна 20,42 кДж/моль, а циклопропана 53,35 кДж/моль.

894. Какое количество теплоты выделится при полном сгорании 1 м³ метана (н. у.). Значения ΔH_{298}° метана, диоксида углерода и воды приведены в табл. 1 приложения.

895. Рассчитайте массу KMnO_4 , необходимую для окисления 56 л этилена до этиленгликоля. Напишите уравнения реакции окисления этиленгликоля перманганатом калия в водной среде.

896. Каково содержание (%) пентана в смеси, если 1,0 г смеси пентана и пентена обесцвечивает 5,0 мл раствора брома? Бром массой 160 г растворен в 1 л CCl_4 .

897. Какую массу хлора может присоединить 10,0 л смеси, содержащей 32,8 % метана, 22,4 % ацетилен и 44 % этилена?

898. Напишите уравнения протекающих реакций и рассчитайте, сколько граммов брома может присоединить 25,0 л смеси, содержащей 44,8 % ацетилен, 28,2 % пропилен и 27,0 % пропана?

899. Определите массу KMnO_4 , необходимую для окисления 10,0 г пропилен до пропиленгликоля. Какая масса пропиленгликоля образуется в результате этой реакции?

900. Из 7,8 г бензола при действии необходимого количества брома образуется 15,0 г бромбензола. Вычислите выход (%) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ от теоретического.

901. Какой объем ацетилен (н. у.) образуется, если 10,0 г карбида кальция, содержащего 4 % примесей, внести в прибор, в котором находится 36,0 мл H_2O ?

902. При каталитическом гидрировании 10,8 г углеводорода C_4H_6 затрачено 8,96 л (н. у.) водорода. Напишите уравнение реакции и дайте названия исходного и полученного продуктов.

903. Какое из приведенных значений электрических моментов диполей характеризует молекулу монохлорметана, монобромметана моноиодметана (Кл·м): $1,79 \cdot 10^{-30}$, $1,83 \cdot 10^{-30}$, $1,64 \cdot 10^{-30}$?

904. Какое из соединений обладает большим дипольным моментом: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Cl}$ или $\text{CH}_2=\text{CHCl}$?

905. Какое из соединений — первичные хлор- бром- или иодизопентан — легче подвергаются гидролизу (значения энергии связи приведены в табл. 5 приложения)?

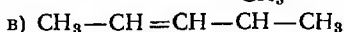
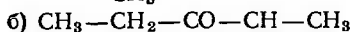
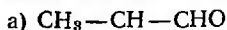
906. Какое из приведенных ниже веществ легче вступает в реакции нуклеофильного замещения: $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$?

907. Напишите уравнения реакций гидролиза галогенпроизводных: CH_3I , CH_2Cl_2 , CHCl_3 .

908. Напишите уравнения реакций нуклеофильного замещения S_N2 для моноиодпропана.

909. Сравните отношение циклопропана и пропилена к действию: а) брома; б) бромида водорода. Напишите уравнения происходящих реакций.

910. Какие одноатомные спирты получаются при восстановлении следующих соединений:



911. Напишите уравнения реакции взаимодействия метилового спирта с иодидом водорода. Объясните механизм этой реакции.

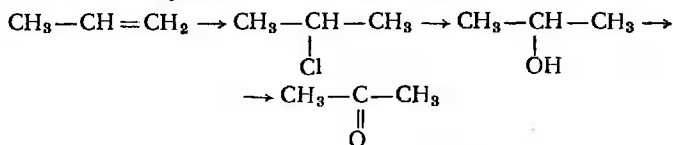
912. При взаимодействии 1,15 г спирта с металлическим натрием выделилось 214,6 мл водорода (н. у.). Определите молекулярную массу спирта.

913. Какова молярная масса спирта, если при его дегидратации 43,02 г выделилось 8,8 г H_2O ?

914. Напишите уравнения реакций получения пропионового альдегида окислением соответствующего спирта.

915. При взаимодействии избытка металлического Na с 3,70 г предельного одноатомного спирта выделилось 560 мл водорода (н. у.). Вычислите молекулярную массу спирта и напишите его молекулярную формулу.

916. Как осуществить следующие превращения:



Составьте уравнения происходящих реакций.

917. Какая масса серебра выделилась при окислении 0,5 моль уксусного альдегида избытком оксида серебра?

918. Составьте уравнения реакций следующих превращений:



919. Амиловый спирт окислением был превращен в кетон, который при дальнейшем окислении дал две кислоты. Дайте схему реакций окисления и определите, какая масса спирта подверглась окислению, если образовалось 12,0 г уксусной кислоты.

920. Определите теплоту сгорания этилового спирта, если теплоты сгорания углерода и водорода соответственно равны $-393,51$ и $-285,84$ кДж/моль, а теплота образования этилового спирта равна $-277,60$ кДж/моль.

921. В водном растворе 0,1 М раствора монохлоруксусной кислоты ClCH_2COOH концентрация ионов водорода равна $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Определите константу диссоциации монохлоруксусной кислоты.

922. Какое соединение образуется при каталитическом гидрировании акриловой кислоты над металлическим Ni. Напишите уравнение реакции.

923. Константы диссоциации для муравьиной, уксусной и пропионовой кислот соответственно равны $1,77 \cdot 10^{-4}$; $1,82 \cdot 10^{-5}$; $1,34 \cdot 10^{-5}$. Объясните разницу в свойствах кислот на основании изменения индукционного эффекта.

924. Напишите уравнения реакций получения следующих солей: а) формиата аммония; б) ацетата калия; в) пропионата кальция; г) стеарата натрия.

925. Какая масса глицерина была получена в результате взаимодействия 10 кг сложного эфира глицерина и пальмитиновой кислоты, содержащего 2 % примесей, с необходимым количеством гидроксида калия? Выход глицерина 96 %.

926. Определите массу глицерина, вступившую в реакцию с 0,25 л раствора азотной кислоты, в котором массовая доля HNO_3 15 % ($\rho = 1085$ кг/м³), если в результате взаимодействия образуется мононитроглицерин? Какая масса мононитроглицерина при этом образуется?

927. Как осуществить следующие превращения:



Составьте уравнения соответствующих реакций и дайте названия полученных соединений.

928. Напишите уравнения реакции получения тринитроглицерина и рассчитайте, сколько литров диоксида углерода выделится при взрыве 1500,0 г тринитроглицерина?

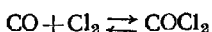
929. Найдите массу раствора этилового спирта с массовой долей $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 96 % и раствора уксусной кислоты с массовой долей CH_3COOH 85 %, которую надо взять, чтобы

Получить 35,2 г сложного эфира, если массовая доля потерь 20 %?

930. При действии серной кислоты на водный раствор хозяйственного мыла при нагревании выделилось 20 г свободной стеариновой кислоты. Написать уравнение соответствующей реакции. Вычислить количество стеарата калия, которое вступило в реакцию.

931. Какая масса четырехатомного спирта пентаэритрита должна вступить в реакцию взаимодействия с 0,15 л 0,7 М HNO_3 , в которой образуется взрывчатое вещество ТЭН? Сколько граммов тетранитропентаэритрита при этом образуется?

932. Удушающее ОВ фосген получают по следующей обратимой реакции:



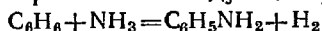
Какой объем (н. у.) хлора и какая масса СО необходимы для получения 88 г COCl_2 ?

933. Непредельный альдегид акролеин является продуктом окисления непредельного акрилового спирта $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$. При окислении акролеина образуется непредельная акриловая кислота. Составьте уравнения реакций образования акролеина и акриловой кислоты. Рассчитайте массу акриловой кислоты, которая получится из 15 г акролеина.

934. При нитровании 100 г фенола было получено 44 г *o*-нитрофенола и 14,0 г *n*-нитрофенола. Определите общий выход продуктов нитрования в процентах от теоретического, напишите уравнения реакций.

935. Для нейтрализации 0,020 л водного раствора метиламина израсходовано 0,0123 л 0,1 н. HCl . Определите содержание (%) метиламина в растворе.

936. Пользуясь приведенными в табл. 1 приложения данными, рассчитайте изменение энергии Гиббса и ответьте, возможно ли протекание следующей реакции:



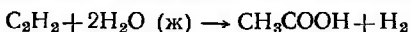
937. Определите изменение энтропии при плавлении 3 моль бензола. Температура плавления бензола $5,49^\circ\text{C}$, а теплота плавления равна 126,54 кДж/г.

938. В каком направлении может протекать реакция крекинга циклогексана:



Ответ подтвердите расчетом изменения изобарно-изотермического потенциала, взяв данные в табл. 1 приложения.

939. Определите, возможно ли протекание реакции



Значения S_{298}° реагирующих веществ приведены в табл. 1 приложения.

940. Вычислите стандартное изменение изобарно-изотермического потенциала химической реакции

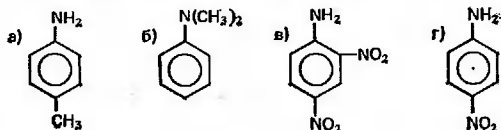


Значения ΔH_{298}° и S_{298}° реагирующих веществ приведены в табл. 1 приложения.

941. Напишите уравнение реакции анилина с бромистоводородной кислотой. Назовите полученное соединение.

942. Напишите уравнения реакции сульфирования, если в реакцию вступает 1 моль анилина с 1 моль серной кислоты.

943. Назовите приведенные ниже амины и расположите их в ряд по возрастанию основности:



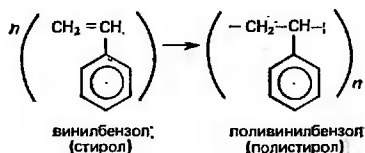
944. При действии нитрующей смеси на диметиланилин получается сильно действующее бризантное взрывчатое вещество — тетрил (тетранитрометиланилин). Напишите уравнение реакции получения тетрила.

§ 55. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Пример 1. Вычисление изменения энтальпии реакции полимеризации.

Рассчитайте изменение энтальпии полимеризации стирола, пользуясь данными табл. 5 приложения.

Решение. Уравнение реакции полимеризации винилбензола (стирола):



При полимеризации стирола в каждой молекуле мономера происходит разрыв двойной связи $-C=C-$ и появляются две новые связи $-C-C-$. Связь $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ переходит в $C_{sp^3}-C_{sp^3}$,

С учетом производственных потерь необходимо $60,19 \cdot 1,25 = 75,23$ кг стирола.

Объем бутилена (теоретический):

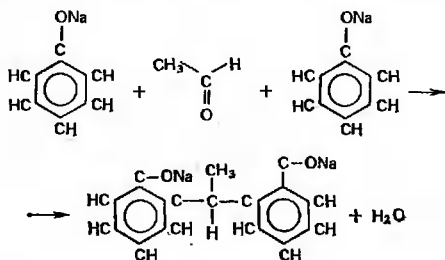
$$\begin{array}{l} 216 \text{ кг} - 44,8 \text{ м}^3 \\ 125 \text{ »} - x \text{ »} \end{array} \quad x = \frac{44,8 \cdot 125}{216} = 25,93 \text{ м}^3.$$

С учетом производственных потерь необходимо $25,93 \cdot 1,25 = 32,41$ м³ бутилена.

Пример 5. Реакция поликонденсации.

Составьте схему реакции поликонденсации ацетальдегида с фенолятом натрия. Считая, что на 2 моль фенолята натрия потребуется 1 моль ацетальдегида, определите массу ацетальдегида, необходимую для получения 30 кг смолы, если CH_3COH взят в виде раствора с массовой долей $\omega = 35\%$.

Решение. Реакция поликонденсации может быть представлена схемой:



«Звено» высокомолекулярного соединения состоит из двух молекул фенолята натрия и одной молекулы ацетальдегида. Для расчета молярной массы «звена» необходимо взять сумму молярных масс двух молекул фенолята натрия и одной молекулы ацетальдегида и вычесть молярную массу воды; $M_{\text{фенолята}} = 116$ г/моль; $M_{\text{ацетальдегида}} = 44$ г/моль. Следовательно, молярная масса «звена» равна $2 \cdot 116 + 44 - 18 = 258$ г/моль.

Число звеньев $n = 30\,000 / 258 = 1161$.

Общее число молей $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ в полимере равно 2322; общее число молей CH_3COH в полимере равно 1161. Необходимая масса ацетальдегида равна $44 \cdot 1161 = 51,08$ кг.

Так как ацетальдегид взят в виде водного раствора с $\omega_{\text{CH}_3\text{COH}} = 35\%$, то необходимое количество раствора будет:

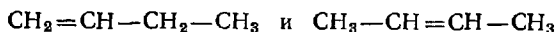
$$\begin{array}{l} 100 \text{ кг} - 35 \text{ кг} \\ x \text{ »} - 51,08 \text{ »} \end{array} \quad x = \frac{100 \cdot 51,08}{35} = 145,52 \text{ кг}.$$

945. Чему равна стандартная энтальпия полимеризации пропилена (см. табл. 5 приложения)?

946. Рассчитайте энтальпию полимеризации тетрафторэтилена, пользуясь данными табл. 5 приложения.

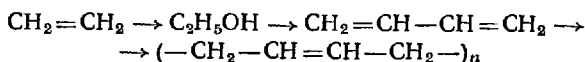
947. Определите энтальпию полимеризации формальдегида, пользуясь необходимыми данными табл. 5 приложения.

948. Напишите уравнения реакции полимеризации изомеров бутилена, структура которых выражается формулами



Представьте изотактическую и атактическую структуру полимеров.

949. Как осуществить следующие превращения:



Составьте уравнения реакций.

950. Напишите уравнение реакции полимеризации пропилена. Представьте изотактическую и атактическую структуры полимера.

951. Составьте уравнение реакции получения изопренового каучука полимеризацией изопрена.

952. Для получения синтетического волокна «нитрон» в качестве мономера используют акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$. Составьте уравнение полимеризации этого мономера.

953. Напишите уравнение реакции полимеризации формальдегида и определите коэффициент полимеризации в реакции получения полиформальдегида со средней молекулярной массой 45 000.

954. Напишите уравнение реакции холодной вулканизации дивинилового (бутадиенового) каучука и рассчитайте массу SCl_2 , необходимую для вулканизации 200 кг каучука, если вулканизированный каучук содержит 5 % серы?

955. Напишите уравнение реакции получения политетрафторэтилена (фторопласта-4) и определите среднюю молекулярную массу полимера, если коэффициент полимеризации равен 1200.

956. Чему равен коэффициент полимеризации бутадиеннитрильного каучука, если средняя молекулярная масса его 395 000? Составьте уравнение реакции полимеризации.

957. Определите содержание (%) стирольных звеньев в образце бутадиенстирольного каучука, если при титровании бромом 0,274 г каучука присоединяют 0,173 г Br_2 .

958. Составьте уравнение полимеризации масляного альдегида. Определите массу раствора масляного альдегида ($\omega=12\%$), необходимую для получения 500 кг полимера. Чему равен коэффициент полимеризации?

959. Составьте уравнения реакций получения полихлорвинила, если в качестве исходного вещества взять ацетилен.

960. Напишите уравнения реакции полимеризации формальдегида. Какое количество полимера образуется, если для реакции взято 250 кг раствора формальдегида с массовой долей HCOH 40 %? Определите коэффициент полимеризации, если массовая доля потерь 10 %.

961. Составьте схему реакции поликонденсации между уксусным альдегидом и фенолятом натрия, считая, что на 2 моль фенолята натрия потребуется 1 моль уксусного альдегида. Какая масса $\text{C}_2\text{H}_3\text{COH}$ ($\omega=35\%$) потребуется для получения 300 кг смолы.

962. Муравьиный альдегид вступает в реакцию поликонденсации с мочевиной (карбамидом) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и образует синтетическую карбомидную смолу. Напишите уравнение реакции поликонденсации, считая, что на 2 моль карбамида необходим 1 моль формальдегида. Определите массу карбамида, которая потребуется для получения 50 кг смолы?

963. Напишите уравнение реакции поликонденсации карбамида с уксусным альдегидом исходя из того, что с каждым 3 моль карбамида вступают в реакцию 2 моль альдегида. Рассчитайте массу смолы, которая получится, если в реакции участвуют 15 кг карбамида и 12 кг альдегида.

964. В производстве ацетатного волокна получают эфир целлюлозы и уксусной кислоты. Составьте уравнение реакции, считая, что при этерификации образуется диацетилцеллюлоза. Найдите массу диацетилцеллюлозы, которая образовалась при взаимодействии целлюлозы с 500 мл 1 M $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$?

965. Какая масса раствора акриловой кислоты ($\omega=15\%$) вступит в реакцию с этиловым спиртом, если в результате реакции образовалось 53 г этилакрилата? Сколько граммов раствора этилового спирта ($\omega=40\%$) вступило в реакцию? Чему равен коэффициент полимеризации этилакрилата, если в результате реакции образовалось 1590 г смолы?

966. Определите массу этилакриловой кислоты, которая вступает в реакцию с 225 г раствора пропилового спирта $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ($\omega=30\%$)? Какая масса полимера получится в результате реакции, если коэффициент полимеризации равен 32?

967. Волокно энант получают поликонденсацией аминокислоты (энантовая кислота — седьмой член в гомологическом ряду предельных одноосновных карбоновых кислот). Напишите уравнение реакции поликонден-

сации и определите массу аминоксантовой кислоты, которая потребуется для получения 150 г смолы?

968. Волокно «лавсан» является продуктом поликонденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля. Какая масса терефталевой кислоты вступает в реакцию с 150 г раствора этиленгликоля $C_2H_4(OH)_2$ ($\omega=35\%$)? Соотношение между числом молекул терефталевой кислоты и этиленгликоля 2 : 1. Какая масса смолы при этом образуется?

969. Рассчитайте массу глифталевой смолы, которая образуется, если в реакции поликонденсации участвует 115 г ортофталевой кислоты? Соотношение между числом молекул *о*-фталевой кислоты и глицерина равно 2 : 1. Какая масса раствора глицерина $C_2H_5(OH)_3$ ($\omega=25\%$) необходима для реакции?

970. Составьте схему процесса сополимеризации бутилена и стирола, приняв, что число молекул бутилена и стирола, входящих в состав макромолекулы полимера, находится в соотношении 2 : 3. Вычислите, какой объем бутилена (н. у.) и какая масса стирола нужны для получения 425 кг полимера, если производственные потери составляют 25 %?

971. Составьте уравнение реакции полимеризации стирола. Определите массу стирола, которую нужно взять для получения 1 т полистирола, если потери в производстве составляют 15 %. Рассчитайте коэффициент полимеризации.

972. Напишите уравнение реакции получения метилового эфира метакриловой кислоты и реакцию полимеризации его в полиметилметакрилат. Рассчитайте массу полиметилметакрилата, которая получится, если 43,0 г метакриловой кислоты взаимодействует с избытком метилового спирта, а коэффициент полимеризации равен 150.

973. Напишите схему сополимера стирола и акрилонитрила, считая, что образуется полимер с регулярным чередованием мономерных звеньев в соотношении 1 : 1.

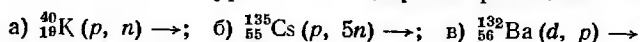
РАЗДЕЛ 15
ОБЗОР СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ
s-, *p*-, *d*- И *f*-ЭЛЕМЕНТОВ

§ 56. *s*-ЭЛЕМЕНТЫ

974. Определите атомную массу лития, если природная смесь содержит 7,42 % ${}^6_3\text{Li}$ и 92,58 % ${}^7_3\text{Li}$.

975. Чему равен период полураспада ${}^{21}_{11}\text{Na}$, если радиоактивная постоянная $\lambda = 0,0304 \text{ с}^{-1}$.

976. Напишите уравнения ядерных реакций:



977. Определите массовую долю (%) примесей в техническом карбиде кальция, если при полном разложении 1,8 кг образца водой образовалось 560 л ацетилена.

978. Чему равно $\text{PP}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$, если растворимость этой соли при 18 °С равна $5,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л?

979. $\text{PP}_{\text{SrSO}_4}$ равно $2,8 \cdot 10^{-7}$. Образуется ли осадок этой соли, если смешать равные объемы 0,004 н. растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и K_2SO_4 ?

980. Состав минерала асбеста $3\text{MgSiO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3$. Вычислите массовую долю (%) SiO_2 в асбесте.

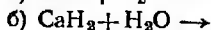
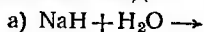
981. Определите массовую долю (%) натрия в амальгаме, если на нейтрализацию раствора, полученного после обработки 5,0 г амальгамы натрия водой, израсходовано $25,0 \cdot 10^{-3}$ л 2,00 н. HCl .

982. В электролизере диафрагменного типа при силе тока $I = 22\,000 \text{ А}$ за 22 ч получено 5440 л электролитической щелочи, содержащей 138 г/л NaOH . Определите выход по току для щелочи.

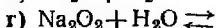
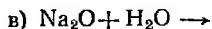
983. Вычислите постоянную жесткость воды, зная, что для удаления ионов кальция, содержащихся в 50 л этой воды, потребовалось прибавить к воде 21,6 г безводной буры.

984. Какую массу соды Na_2CO_3 надо прибавить к 30 л воды, чтобы устранить общую жесткость воды, равную 4,64 м моль/л.

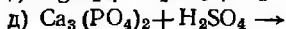
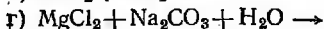
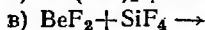
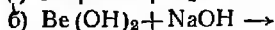
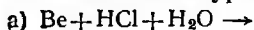
985. Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде:



* Массовые числа взяты с точностью до 1.



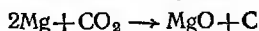
986. Закончите уравнения реакций:



987. Рассчитав ΔG_{298}^0 реакций взаимодействия Na_2O , MgO и Al_2O_3 с серным ангидридом, ответьте, какой из процессов протекает более активно. Расчет вести на 1 моль.

988. Определите массу Na_2O_2 , вступившую в реакцию с водой, если общий объем полученного раствора 0,750 л, а 0,010 л этого раствора необходимо для нейтрализации 0,030 л 0,1 н. HCl .

989. Вычислите тепловой эффект реакции



если известно, что $\Delta H_{298}^0(\text{MgO}) = -601,24$ кДж/моль, а $\Delta H_{298}^0(\text{CO}_2) = -393,51$ кДж/моль.

990. Определите титр раствора соляной кислоты, если на нейтрализацию 0,020 л этого раствора израсходовано 0,010 л раствора гидроксида калия, титр которого равен 0,014 г/мл.

991. Вычислите молекулярную массу одноатомного спирта, если известно, что при реакции 0,088 г этого спирта с метил-магний иодидом выделилось 22,4 мл метана (н. у.). Напишите эмпирическую формулу спирта.

992. Найдите число степеней свободы в системе сульфат магния — сульфат натрия, если из расплава $\text{MgSO}_4 \times \text{Na}_2\text{SO}_4$ выпадают кристаллы Na_2SO_4 .

993. Сплав содержит 20 % Mg и 80 % Bi . В 200 г сплава содержится 106 г магния в виде кристаллов, вкрапленных в эвтектику. Найдите состав эвтектики.

994. Составьте уравнения реакций взаимодействия между следующими веществами:



995. Рассчитайте ΔG_{298}^0 реакции термического разложения карбоната магния:



если изменения стандартной энергии Гиббса при образовании $\text{MgCO}_3(\text{к})$, $\text{MgO}(\text{к})$ и $\text{CO}_2(\text{г})$ соответственно равны (кДж/моль): $-1029,3$; $-569,6$; $-394,38$.

996. Вычислите ΔH_{298}^0 и ΔG_{298}^0 реакции взаимодействия оксида лития с водой, если известно, что:

	Li ₂ O (к)	H ₂ O (ж)	LiOH (к)
ΔG_{298}^0 , кДж/моль	-560,2	-237,5	-443,1
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	37,9	69,96	42,8

997. Рассчитайте массу нитрата калия, подвергшегося термическому разложению, если газ, выделившийся при этой реакции, занимает такой же объем, как и газы, полученные при термическом разложении 993 г нитрата свинца.

998. Определите концентрацию ионов в растворе, полученном при смешении равных объемов 0,3 М раствора хлорида бария и 0,4 М раствора хромата натрия. $PP_{BaCrO_4} = 2,3 \cdot 10^{+10}$.

999. Через раствор, содержащий 29,6 г гидроксида кальция, пропустили 6 л смеси газов, в которой объемные доли оксида азота (IV) и азота соответственно равны 30 и 70 %. Раствор выпарили. Определите состав сухого остатка в массовых долях (%).

1000. Определите количество электричества (А·ч), необходимое для выделения 2,1 л гремучего газа при температуре 25 °С и давлении 112 КПа.

1001. Найдите объем сероводорода, выделившегося при взаимодействии 60 г магния с 500 мл раствора серной кислоты ($\rho = 1455$ кг/см³) с массовой долей H₂SO₄ 55,5 % при температуре 18 °С и давлении 96 кПа.

1002. Вычислите массу MgSO₄·7H₂O содержащегося в 1 м³ раствора сульфата магния с массовой долей MgSO₄ 20 %. Плотность раствора 1219 кг/м³.

1003. Напишите уравнение реакции получения гексгидроксостибата (V) натрия и гексанитритокобальтата (III) натрия-калия.

1004. Вычислите массовую долю (%) хлорида аммония в смеси с хлоридом лития, если при действии на 2,5 г этой смеси раствором гексахлорплатиновой кислоты образовалось 4 г малорастворимой соли (NH₄)₂[PtCl₆].

1005. Рассчитайте постоянную Авогадро, если 1 г радия при радиоактивном распаде испускает $3,7 \cdot 10^{10}$ α-частиц в 1 с, а за год при этом образуется 0,042 см³ гелия.

1006. Какая соль образуется, если через 0,25 л гидроксида натрия ($\rho = 1438$ кг/м³) с массовой долей NaOH 40 % пропустили оксид углерода (IV), полученный при сжигании 20 л метана (н. у.)? Рассчитайте массу полученной соли.

1007. Определите массовую долю (%) разложившегося карбоната стронция, если при прокаливании 10 кг карбоната стронция его масса уменьшилась на 1,7 кг.

1008. Смесь карбоната и гидроксида кальция, содержащую 45 % карбоната кальция, обработали раствором соляной кислоты ($\rho = 1200 \text{ кг/м}^3$) с массовой долей HCl 39 %. Вычислите массу исходной смеси и объем соляной кислоты, вступившей в реакцию, если при этом выделилось 1,4 л газа (н. у.).

1009. Смесь хлоридов натрия и калия массой 0,245 г растворили в воде и на полученный раствор подействовали раствором нитрата серебра. В результате реакции образовался осадок массой 0,57 г. Вычислите массовые доли (%) NaCl и KCl в смеси.

1010. Рассчитайте количество теплоты, которое выделится при 25°C при взаимодействии 12 г гидрида калия с водой, если ΔH_{298}^0 KH и KOH соответственно равны $-56,9$ и $-374,47$ кДж/моль.

1011. При растворении в кислоте 7,5 г оксида кальция, содержащего примесь карбоната кальция, выделилось 0,21 л газа (н. у.). Какова массовая доля (%) карбоната кальция в исходной смеси?

1012. При прокаливании 63,3 г кристаллогидрата карбоната натрия выделилось 39,6 г воды. Определите формулу кристаллогидрата.

1013. Временная жесткость воды равна 8 ммоль/л. При кипячении 24 л этой воды выделилось 8,56 г смеси карбоната кальция и гидрокарбоната магния. Вычислите массу каждого компонента смеси.

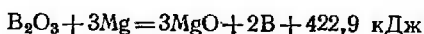
§ 57. p-ЭЛЕМЕНТЫ

1014. Определите атомную массу галлия, если в природной смеси содержится 60,16 % $^{69}_{31}\text{Ga}$ и 39,84 % $^{71}_{31}\text{Ga}$.

1015. Определите среднюю атомную массу кислорода, если природная смесь O_2 содержит 99,76 % $^{16}_8\text{O}$, 0,04 % $^{18}_8\text{O}$ и 0,2 % $^{17}_8\text{O}$.

1016. Вычислите молярную концентрацию эквивалента соляной кислоты, если на реакцию с 0,19062 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ израсходовано 0,0205 л раствора HCl .

1017. Определите теплоту образования борного ангидрида исходя из реакции



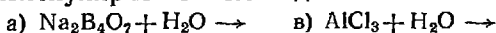
1018. Какая масса борной кислоты и какой объем водорода (н. у.) образовались при взаимодействии 15 л диборана B_2H_6 с водой?

1019. Определите массовую долю (%) Al_2O_3 в нефелине $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, если содержание примесей составляет 12 %.

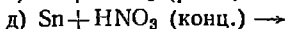
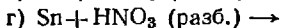
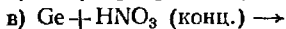
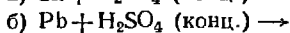
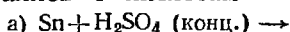
1020. Какой из оксидов: B_2O_3 или SiO_2 — легче восстановить углем? Величины $\Delta G_{298}^0 (B_2O_3)$, $\Delta G_{298}^0 (SiO_2)$ и ΔG_{CO}^0 приведены в табл. 1 приложения.

1021. Определите количество теплоты, которое выделится при сгорании 56,0 л диборана (объем измерен при н. у.), если известно, что $\Delta H_{298}^0 B_2O_3(к)$, $H_2O(ж)$ и $B_2H_6(г)$ соответственно равны (кДж/моль): $-1264,0$, $-285,84$, $+31,4$.

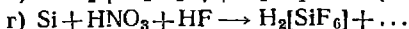
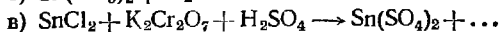
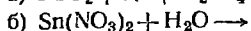
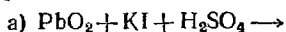
1022. Напишите уравнения реакций в молекулярном и молекулярно-ионном виде:



1023. Напишите уравнения реакций взаимодействия металлов с кислотами:

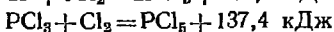


1024. Напишите уравнения реакций и определите, какие из процессов являются окислительно-восстановительными:



1025. Чему равен водородный показатель 0,05 М $NH_3 \cdot H_2O$, если степень диссоциации раствора такой концентрации равна 1,9 %.

1026. Определите теплоту образования пентахлорида фосфора исходя из уравнений реакций:

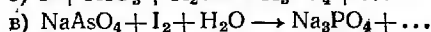
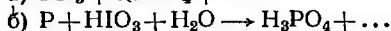


1027. Какое количество теплоты выделится при превращении 1 кг белого фосфора в красный, если теплота перехода составляет 16,73 кДж/моль.

1028. Вычислите массовую долю (%) фосфорного ангидрида в двойном суперфосфате, состав которого выражается формулой $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

1029. В раствор H_3AsO_4 , подкисленный соляной кислотой, пропущен сероводород. Полученный осадок растворен в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и снова подкислен. Выразите происходящие химические реакции уравнениями, представленными в молекулярной и молекулярно-ионной форме.

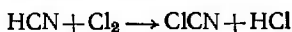
1030. Напишите следующие уравнения реакций окисления — восстановления:



1031. Какую массу PbCl_2 можно растворить в 5,0 л воды при 25 °С, если при этой температуре $\text{P}_{\text{PbCl}_2} = \approx 1,7 \cdot 10^{-5}$?

1032. Какой объем 1,0 н. КОН необходимо добавить к раствору хлорида олова (II) с массовой долей SnCl_2 4 % и плотностью 1030 кг/м³, чтобы перевести SnCl_2 в тетрагидроксостаннат (II) калия?

1033. При хлорировании синильной кислоты получается общедовитое ОВ — хлорциан:



Какая масса синильной кислоты и какой объем хлора потребуется для получения 59,5 г хлорциана, если потери составляют 15 %?

1034. Как изменяются основные и кислотные свойства в ряду гидроксидов мышьяка (III), сурьмы (III) и висмута (III)? Как можно практически отделить друг от друга малорастворимые $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$? Напишите уравнения соответствующих реакций.

1035. Напишите в молекулярной и ионной форме уравнения гидролиза AsCl_3 , SbCl_3 , BiCl_3 .

1036. Теплота образования хлорида сурьмы (III) равна —383,5 кДж/моль, а реакция взаимодействия SbCl_3 с хлором протекает по уравнению



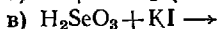
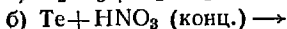
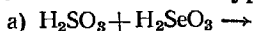
Вычислите теплоту образования SbCl_5 .

1037. Напишите уравнения реакции окисления арсенита натрия перманганатом калия в щелочной среде и определите объем 0,1 н. KMnO_4 , необходимый для окисления 2,5 г Na_3AsO_3 .

1038. Определите массовую долю (%) H_2O_2 в растворе, если при разложении 200 г выделилось 5,6 г кислорода.

1039. Какая масса хлората калия, содержащего 8 % примесей, необходима для получения 50 л кислорода при 25°C и $1,01 \cdot 10^5$ Па?

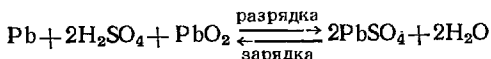
1040. Напишите уравнения следующих реакций:



1041. Напишите уравнения реакций получения сернистого газа из железного колчедана, рассчитайте объем (н. у.) SO_2 , который получится при окислении 1,5 кг железного колчедана, и объем воздуха (н. у.), необходимый для этого процесса?

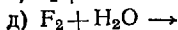
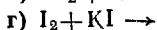
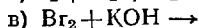
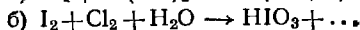
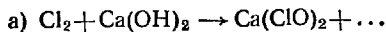
1042. Напишите уравнение реакции взаимодействия сероводорода с сернистым газом и определите объемы (н. у.) газов, вступивших в реакцию, если масса образовавшейся серы 0,2 кг?

1043. Химические процессы, происходящие в свинцовом (кислотном) аккумуляторе, выражаются уравнением



Какая масса Pb и PbO_2 расходуется при разрядке аккумуляторной батареи для получения 13,4 А·ч электричества?

1044. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, составив ионно-электронный баланс:



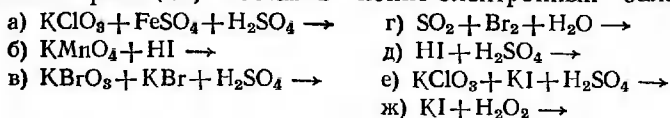
1045. Определите массу бромной воды, которая необходима для окисления 15,2 г сульфата железа (II) в сернокислом растворе, если в 100 г воды при 20°C растворяется 3,6 г Br_2 ?

1046. Напишите уравнение реакции взаимодействия перманганата калия с иодидом калия в сернокислом растворе. Какая масса иода выделится, если в реакцию вступило 0,3 л раствора перманганата калия ($\rho = 1040$ кг/м³) с массовой долей KMnO_4 6 %.

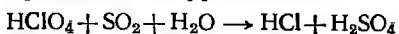
1047. Определите молярную концентрацию эквивалента HCl , если из 0,2 л HCl после прибавления AgNO_3 образовалось 0,574 г AgCl .

1048. Вычислите массовую долю (%) KIO_3 , если 6,5 г раствора, реагируя с избытком KI в сернокислом растворе, образует 0,635 г иода.

1049. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, составив ионно-электронный баланс:

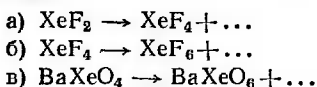


1050. В 1 л раствора содержится 8 г HClO_4 . Определите молярную концентрацию эквивалента хлорной кислоты, если реакция протекает по уравнению



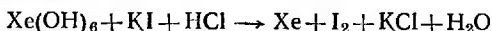
1051. К раствору, содержащему $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$, добавлен избыток концентрированного раствора гидроксида натрия, напишите уравнение всех происходящих реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах.

1052. Напишите следующие реакции диспропорционирования:



1053. Фториды криптона (IV), ксенона (IV) и радона (IV) — твердые летучие вещества. Вычислите суммарный объем газов (н. у.), получающийся при полном разложении 1 моль каждого из этих веществ.

1054. Производные $\text{Xe}(\text{IV})$ — сильные окислители. Восстановление ксенона иодидом калия в кислой среде протекает по схеме



Определите объем выделившегося ксенона (н. у.), если при реакции выделилось 12,69 г иода.

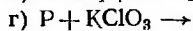
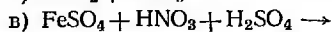
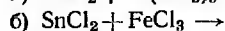
1055. При сжигании 18 г алюминия в кислороде выделилось 558 кДж теплоты. Определите теплоту образования оксида алюминия.

1056. Через раствор, содержащий 112 г гидроксида калия, поступили диоксид углерода, полученный при действии избытка HCl на 300 г карбоната кальция. Какая соль при этом образовалась и какова ее масса?

1057. Рассчитайте массу борной кислоты и объем раствора карбоната натрия с массовой долей Na_2CO_3 10 % ($\rho = 1102 \text{ кг/м}^3$), необходимые для получения 955 г буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

1058. Вычислите массу сульфата свинца(II), полученного при взаимодействии 150 г раствора нитрата свинца(II) с массовой долей $Pb(NO_3)_2$ 8 % и 70 г раствора сульфида натрия с массовой долей Na_2S 6 % и последующем воздействии на полученный осадок разбавленной азотной кислоты. Составьте уравнения всех происходящих реакций.

1059. Составьте уравнения следующих реакций:



1060. Смесь оксида азота (II) и кислорода пропустили через 6 л 0,3 М раствора едкого натра. Газ, прошедший через раствор, представлял собой чистый кислород объемом 2,12 л. Определите состав исходной газовой смеси, если раствор едкого натра после прохождения через него газовой смеси стал 0,15 н.

1061. Смесь азота и водорода объемом 22,4 л пропущена над платиновым катализатором, после чего объем газовой смеси стал равным 16,8 л. Образовавшийся аммиак был поглощен 0,1 л раствора аммиака ($\rho = 930 \text{ кг/м}^3$) с массовой долей NH_3 18 %. Рассчитайте концентрацию полученного раствора.

1062. Смесь газов, полученная в результате термического разложения 0,1655 кг нитрата свинца(II), растворена в 0,1 л воды. Чему равна массовая доля (%) образовавшейся кислоты? Какой объем раствора гидроксида натрия с массовой долей $NaOH$ 10 % и плотностью 1116 кг/м^3 необходим для нейтрализации полученного раствора кислоты?

1063. Железная пластинка массой 20 г была погружена в раствор нитрата меди(II). Масса пластинки после реакции стала 21 г. Определите массу металлической меди, выделившейся на пластинке. Какой объем раствора азотной кислоты ($\rho = 1320 \text{ кг/м}^3$) с массовой долей 50,71 % требуется для растворения выделившейся меди?

1064. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента фосфорной кислоты, полученной в результате смешения 0,5 л раствора фосфорной кислоты с массовой долей 40 % ($\rho = 1254 \text{ кг/м}^3$) и 0,75 л раствора фосфорной кислоты ($\rho = 1042 \text{ кг/м}^3$) с массовой долей 8 %.

1065. Смесь угля и серы массой 10,32 г сожгли в избытке кислорода [сера при этом окисляется до оксида серы(IV)]. Полученная смесь газов была поглощена 1 л 1,2 М раство-

ра NaOH. На нейтрализацию оставшейся щелочи было израсходовано 9,8 г H_2SO_4 . Рассчитайте массовые доли (%) компонентов в исходной смеси.

1066. При термическом разложении перманганата калия образовался объем кислорода, равный объему O_2 , который получился в результате разложения водой 18,32 г Na_2O_2 . Рассчитайте массу разложившейся $KMnO_4$.

1067. Рассчитайте концентрацию (моль/л) хлора в хлорной воде, если на нейтрализацию 200 мл хлорной воды потребовалось 75 мл 0,5 М раствора гидроксида калия.

1068. Напишите уравнения реакций, протекающих при электролизе водного раствора хлорида алюминия. Рассчитайте массы продуктов, полученных при электролизе 5 л раствора хлорида алюминия ($\rho=1090$ кг/м³) с массовой долей $AlCl_3$ 10 %.

1069. Хлорид натрия массой 1,5 кг обработали раствором серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 50 % при комнатной температуре. Выделившийся газ поглотили водой, в результате чего получили 1,5 л раствора соляной кислоты ($\rho=1130$ кг/м³) с массовой долей HCl 25,75 %. Рассчитайте объем выделившегося газа и массу полученной соли.

1070. Смесь порошка алюминия и меди массой 15 г обработали раствором HCl ($\rho=1155$ кг/м³) с массовой долей HCl 30,55 %, при этом выделилось 5,25 л водорода (н. у.). Определите массовые доли (%) металлов в смеси и объем раствора соляной кислоты, участвующей в реакции.

1071. Рассчитайте молярную концентрацию соляной кислоты, если в результате прибавления избытка нитрата серебра к 0,1 л HCl образовалось 1 г хлорида серебра.

1072. Составьте уравнение реакции взаимодействия хлората натрия и иодида калия в кислой среде. Какой объем раствора соляной кислоты ($\omega=48$ %, $\rho=1380$ кг/м³) необходим для получения 56 л иода? Какова масса хлората натрия, вступившего в реакцию?

1073. В результате реакции 6,0 г раствора $HClO_3$ с избытком HCl образовалось 14,2 л хлора (н. у.) Вычислите массовую долю (%) $HClO_3$ в растворе.

1074. Рассчитайте объем брома, вступившего во взаимодействие с 0,5 л 0,5 М раствора хлорноватистой кислоты. Какова масса образовавшейся $HBrO_3$?

1075. Вычислите объем (м³) хлора (н. у.) и массу гидроксида калия, которые необходимы для получения 50 кг бертолетовой соли, если выход продукта составляет 87 %.

1076. Технический хлорат калия содержит 5 % примесей. Определите массу $KClO_3$, необходимую для получения

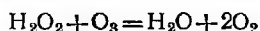
кислорода в объеме, достаточном для окисления 14 л аммиака (н. у.) без катализатора.

1077. Рассчитайте объемную долю (%) озона в кислороде, если при пропускании 11,2 л озонированного кислорода через раствор KI выделяется 1,016 г иода.

1078. При озонировании 1 л кислорода объем газа уменьшился на 100 мл. Определите массу 1 л смеси кислорода и озона и число молекул озона в 1 мл газовой смеси.

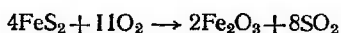
1079. Определите объемные доли (%) кислорода и озона в смеси, плотность которой по воздуху равна 1,5.

1080. Объемная доля озона в озонированном кислороде 7 %. Рассчитайте объем озонированного кислорода (н. у.), необходимого для взаимодействия с 250 г раствора пероксида водорода ($\omega=6,5\%$) по реакции



1081. Какой объем кислорода ($t=15^\circ\text{C}$, $p=110\text{ кПа}$) выделяется при воздействии 50 мл раствора H_2O_2 с таким же объемом 0,005 М раствора перманганата калия в солянокислой среде? Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора H_2O_2 .

1082. Определите тепловой эффект реакции



если в реакции участвует 59,2 г FeS_2 , а теплоты образования реагирующих веществ равны: $\Delta H_{\text{FeS}_2} = -148,5\text{ кДж/моль}$; $\Delta H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 = -803,3\text{ кДж/моль}$; $\Delta H_{\text{SO}_2}^0 = -297,4\text{ кДж/моль}$.

1083. Найдите массовую долю (%) пероксида водорода в растворе, если при действии перманганата калия на 200 г раствора H_2O_2 выделилось 16,8 л кислорода (н. у.). Реакция протекает в сернокислой среде.

1084. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента сероводорода, если при взаимодействии 150 мл раствора H_2S с хлором образуется 0,95 г осадка. Какой объем 0,25 н. раствора едкого натра необходим для нейтрализации раствора H_2S ?

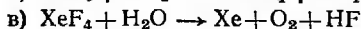
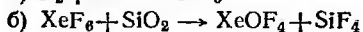
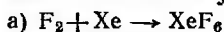
1085. Определите молярную концентрацию эквивалента и массовую долю (%) серной кислоты в 6 М растворе ($\rho = 1340\text{ кг/м}^3$).

1086. Вычислите, в каком объемном соотношении надо смешать растворы серной кислоты с массовой долей 25 % ($\rho = 1180\text{ кг/м}^3$) и с массовой долей 60 % ($\rho = 1505\text{ кг/м}^3$), чтобы получить 2,5 л раствора H_2SO_4 с массовой долей 40 % ($\rho = 1310\text{ кг/м}^3$).

1087. Какова массовая доля (%) хлороводорода в растворе, полученном сливанием растворов 250 мл соляной кислоты с массовой долей 39 % ($\rho=1200 \text{ кг/м}^3$) и 150 мл с массовой долей 21 % ($\rho=1105 \text{ кг/м}^3$)?

1088. Из скольких атомов состоит молекула аргона, если плотность его по воздуху равна 1,38?

1089. Составьте уравнение следующих реакций:



1090. При взаимодействии ксенона с фтором образовалась смесь фторидов XeF_2 и XeF_6 массой 13,25 г. При обработке смеси водой выделилось 1,68 л ксенона (н. у.). Вычислите массовую долю (%) каждого фторида в смеси.

1091. Определите степень окисления благородных газов в соединениях: KrF_2 , XeF_4 , XeF_6 , H_2XeO_4 , XeO_3 .

1092. Как изменяется термическая устойчивость фторидов в ряду KrF_4 , XeF_4 и RnF_4 ?

1093. Назовите соединение Rb_2XeF_8 . Вычислите массовую долю (%) ксенона в этом соединении.

1094. Допишите уравнение реакции гидролиза тетрафторида ксенона



Какая масса оксида ксенона (VI) образуется, если в результате реакции выделяется 33,6 л O_2 (н. у.)?

§ 58. d-ЭЛЕМЕНТЫ

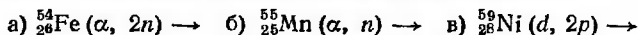
1095. Атомная масса меди 63,546. Природная смесь состоит из двух изотопов: $^{63}_{29}\text{Cu}$ и $^{65}_{29}\text{Cu}$. Определите массовую долю (%) каждого изотопа.

1096. Напишите следующие ядерные реакции:



1097. Рассчитайте среднюю энергию на один нуклон для радиоактивного изотопа $^{48}_{24}\text{Cr}$, если масса $^1_0n=1,008665$, масса $^1_1p=1,007825$, а точная масса ядра 49,001720.

1098. Напишите уравнения ядерных реакций:



1099. Напишите формулы соли Мора и железоаммонийных квасцов. Определите массовую долю (%) железа в каждой из солей.

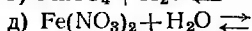
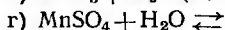
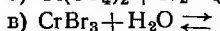
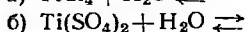
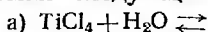
1100. Какую массу хрома можно получить из 2,5 т хромистого железняка $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, содержащего 15 % посторонних веществ (пустой породы)?

1101. Сколько молекул кристаллизационной воды входит в состав пиролюзита $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, содержащего 44,5 % марганца?

1102. Какая масса иода выделится при взаимодействии иодида калия с 0,25 л 0,1 н. раствора дихромата калия в кислой среде?

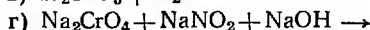
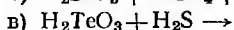
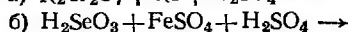
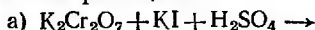
1103. Определите массу диоксида свинца, которую можно восстановить 0,15 л 0,2 н. раствора хромита калия в щелочной среде.

1104. Напишите в молекулярной и молекулярно-ионной формах следующие реакции гидролиза:

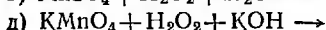
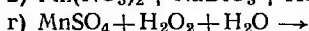
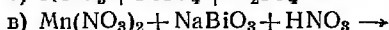
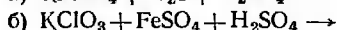
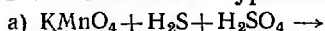


1105. На восстановление 0,05 л 0,2 н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии разбавленной соляной кислоты затрачено 0,2 л раствора хлорида олова (II). Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора SnCl_2 .

1106. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций:



1107. Закончите уравнения реакций:



1108. Какое количество сульфата титана (III) содержится в 1 л раствора, если при титровании 0,03 л этого раствора потребовалось 0,045 л 0,15 н. KMnO_4 ?

1109. Какая масса хлороксида ванадия VOCl_2 может быть получена при обработке соляной кислотой 0,5 кг руды, содержащей 90 % V_2O_5 ?

1110. Вычислите, какая масса дихромата калия потребовалась для приготовления 0,3 л 0,2 н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (применительно к реакции окисления в кислой среде).

1111. При взаимодействии растворов соды и нитрата железа (III) в осадок выпадает гидроксид железа (III). Объясните это явление и приведите соответствующие уравнения реакций.

1112. Напишите уравнения реакций. Определите, какие из процессов являются окислительно-восстановительными:

- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \dots$
- $\text{CrCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow$

1113. При какой температуре затвердевает и плавится сплав состава 60 % Fe и 40 % Ni? Определите число степеней свободы для этого сплава при 1500 °C (рис. 29).

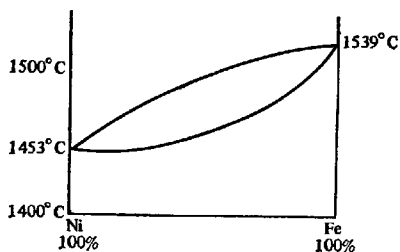


Рис. 29

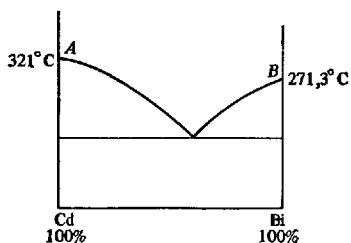


Рис. 30

1114. Определите состав жидкой и твердой фаз в системе, содержащей 30 % Cd и 70 % Bi при 175 °C. Какова масса твердой фазы, выделившейся из 150 г сплава при этой температуре (см. диаграмму плавкости, рис. 30)?

1115. По диаграмме плавкости Cd—Bi (см. рис. 30) определите, какой из этих металлов и при какой температуре начнет выделяться первым при охлаждении жидких сплавов следующего состава: а) 25 % Cd и 75 % Bi; б) 50 % Cd и 50 % Bi; в) 75 % Cd и 25 % Bi.

1116. Напишите уравнения реакций, в которых принимают участие соединения марганца в различных степенях окисления:

- $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
- $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \dots$
- $\text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$

1117. Составьте уравнения реакций получения феррата калия при взаимодействии хлорида железа (III) с бромом в щелочной среде.

1118. Напишите следующие уравнения реакций, в которых участвуют соединения элементов VIII-B подгруппы:

- а) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
б) $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
в) $\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \dots$

1119. Напишите уравнение реакции растворения платины в «царской водке» [3 объема HCl (конц.) + 1 объем HNO_3 (конц.)].

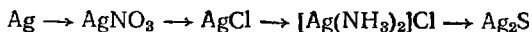
1120. Напишите уравнения следующих реакций:

- а) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ г) $\text{AuCl}_3 + \text{NaOH} \rightleftharpoons$
б) $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ д) $\text{Au}(\text{OH})_3 + \text{KOH} \rightleftharpoons$
в) $\text{AgNO}_3 + \text{KOH} \rightleftharpoons$ е) $\text{Au}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons$

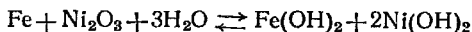
1121. Кусок латуни массой 0,8 г растворен в азотной кислоте. При электролизе этого раствора на катоде выделилось 0,496 г меди. Напишите уравнения реакций и определите марку латуни, т. е. состав сплава (%).

1122. Кусок томпака (сплав 90 % Cu и 10 % Zn) растворен в азотной кислоте. Затем раствор нейтрализован аммиаком и добавлен избыток NaOH . В виде каких соединений находятся медь и цинк в полученной гетерогенной системе? Напишите уравнения соответствующих реакций.

1123. Составьте уравнения реакций, протекающих по схеме

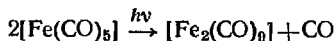


1124. Уравнение реакции работы щелочного железо-никелевого аккумулятора



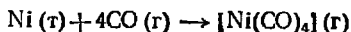
Какая масса Fe и Ni_2O_3 расходуется при разрядке аккумулятора для получения 6,7 А·ч электричества?

1125. При действии света пентакарбонил железа разлагается по уравнению



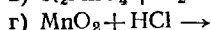
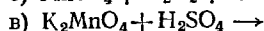
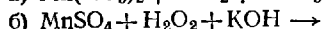
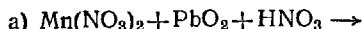
Вычислите массу разложившегося пентакарбонила, если при этом образовалось 5,6 л оксида углерода(II) (н. у.).

1126. Карбонил никеля может быть получен при действии оксида углерода на тонкодисперсный порошок металла. Процесс может быть выражен уравнением



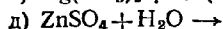
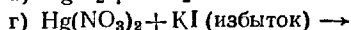
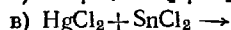
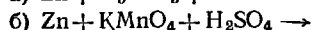
Какой объем займет тетракарбонил никеля, если в реакцию вступило 23,48 г никеля, а производственные потери составили 10 %?

1127. Закончите следующие уравнения реакций:



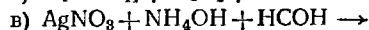
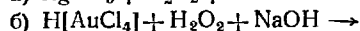
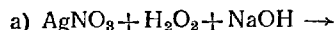
1128. Какие вещества получаются при действии на раствор нитрата кобальта (II) сначала небольшого количества, а затем избытка гидроксида аммония? Напишите уравнения реакций.

1129. Напишите уравнения следующих реакций:



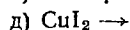
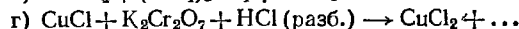
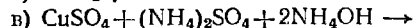
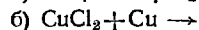
1130. Определите массовую долю (%) полученной щелочи, если 80 г амальгамы натрия, содержащей 25 % натрия, обработано 1 л воды.

1131. Напишите уравнения реакций, сопровождающихся образованием свободного металла:



формаль-
дегид

1132. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций:



1133. При обезвоживании кристаллогидрата хлорида меди (II) из 2,046 г кристаллогидрата получено 1,614 г безводного хлорида меди (II). Определите число молекул воды в кристаллогидрате.

1134. Сколько электричества (А·ч) необходимо для электрохимической очистки (рафинирования) 1 т черновой меди, если выход по току составляет 98,5 %?

1135. Чему равен потенциал серебряного электрода, опущенного в насыщенный раствор хлорида серебра, если $PP_{AgCl} = 1,5 \cdot 10^{-10}$?

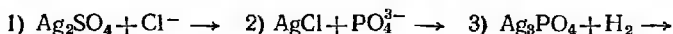
1136. Напишите уравнение реакции растворения золота в «царской водке». Какая масса золота растворилась, если в результате реакции выделилось 28 л оксида азота (II) (н. у.)?

1137. Пирометаллургический процесс извлечения меди из сернистых руд можно выразить следующей схемой:
 $CuFeS_2 + O_2 + SiO_2 \rightarrow Cu + FeSiO_3 + SO_2$

Какая масса меди получается из 5,8 г сульфида, содержащего 5 % примесей, а выход реакции составляет 90 % от теоретического? Какой объем (н. у.) займет выделившийся оксид серы (IV)?

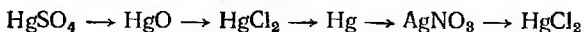
1138. При взаимодействии 3,92 г гидроксида меди (II) и 150 мл водного раствора аммиака с массовой долей NH_3 25 % и плотностью 907 кг/м³ образовался раствор гидроксида тетрааминмеди (II). Определите массовую долю (%) этого вещества в полученном растворе.

1139. Рассчитайте концентрацию иона Ag^+ в насыщенных растворах следующих солей: Ag_2SO_4 , $AgCl$, Ag_3PO_4 , Ag_2S и объясните характер превращений в следующих системах:

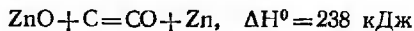


1140. Определите массовые доли (%) компонентов в смеси карбоната с оксидом цинка, если при прокаливании 4,68 г этой смеси получили 4,02 г оксида цинка.

1141. С помощью каких химических реакций можно осуществить следующие превращения:



1142. Вычислите теплоту образования оксида цинка, если



1143. Какой объем 0,25 н. раствора сульфида натрия требуется для осаждения в виде сульфидов ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , если в растворе содержится 1,5 г нитратов цинка, кадмия и ртути (II) в соотношении (4 : 1 : 5)?

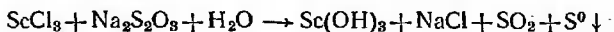
1144. Найдите массовые доли (%) компонентов амальгамы, полученной при смешении 5 см³ ртути и 3 см³ металлического натрия, если плотности ртути и натрия соответственно равны 13,55 и 0,97 кг/м³.

1145. Напишите реакции взаимодействия с растворами щелочей гидроксида скандия, гидроксида иттрия и метал-

лического лантана. Как изменяются основные свойства и растворимость в воде следующих гидроксидов: $\text{Sc}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{V}(\text{OH})_5 \rightarrow \text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Ac}(\text{OH})_3$?

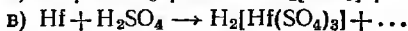
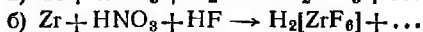
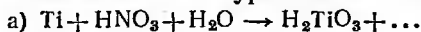
1146. Составьте уравнение реакции растворения Sc в разбавленной азотной кислоте. Какой объем азотной кислоты с массовой долей 15,53 % ($\rho = 1090 \text{ кг/м}^3$) необходим для растворения скандия, если в результате реакции образовалось 0,03 моль нитрата аммония?

1147. Гидроксид скандия получают осаждением из растворов солей скандия тиосульфатом натрия. Реакция протекает по схеме:



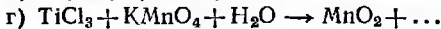
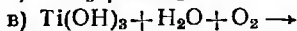
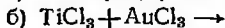
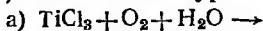
Какова масса полученного $\text{Sc}(\text{OH})_3$, если в результате реакции выделилось 56 л оксида серы (IV) (н. у.)?

1148. Напишите уравнения следующих реакций:



1149. Определите степень окисления титана в следующих соединениях: Ti_2Si , $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$, $\text{K}_2[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2]$.

1150. Какие свойства характерны для соединений Ti (III)? Напишите уравнения следующих реакций:

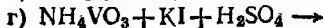
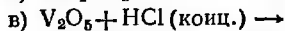
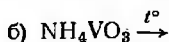


1151. Какую массу циркония можно получить при термическом восстановлении 0,35 моль гексафтороцирконата (IV) калия металлическим натрием?

1152. Тепловой эффект реакции восстановления оксида ванадия (V) кальцием равен 1618,8 кДж. Рассчитайте теплоту образования V_2O_5 , если $\Delta H_{298}^0 \text{ CaO} = -635,1 \text{ кДж/моль}$.

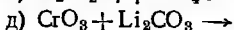
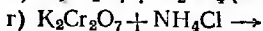
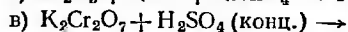
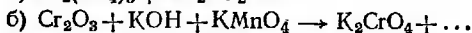
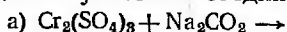
1153. Напишите уравнение реакции растворения тантала в смеси азотной и плавиковой кислот, если тантал окисляется до гептафторотанталата (V) водорода, а азотная кислота восстанавливается до оксида азота (II).

1154. Составьте уравнения следующих химических реакций:



1155. Какая масса ванадата аммония с массовой долей примесей 25 % потребуется для получения 9,1 г оксида ванадия (V)? Какой объем аммиака (н. у.) при этом выделится? Выход продукта реакции составляет 70 %.

1156. Составьте уравнения следующих химических реакций с участием соединений хрома:



1157. Как изменяются свойства гидроксидов в ряду $\text{Cr}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4$? Характеристики свойств подтвердите написанием уравнений реакций.

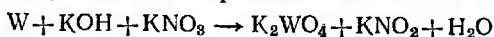
1158. Какая масса молибдена (VI) с массовой долей примесей 4 % и какая масса кремния необходимы для получения 1 кг молибдена?

1159. Напишите уравнения реакций гидролиза диоксидов хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI). Как изменяются кислотные свойства в этом ряду?

1160. Вольфрамат натрия получают сплавлением концентрата минерала вольфрамита, содержащего MnWO_4 , с карбонатом натрия в присутствии окислителя — нитрата натрия. Напишите уравнение реакции.

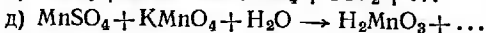
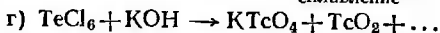
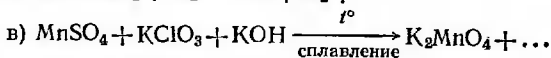
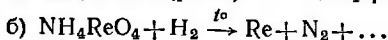
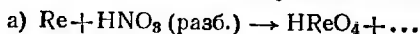
1161. Какой объем водорода (н. у.) необходим для получения 92 кг вольфрама из оксида вольфрама (VI)? Выход продукта реакции 91 %.

1162. Вольфрам растворяется в смеси расплавленных KOH и KNO_3 . Реакция протекает по схеме

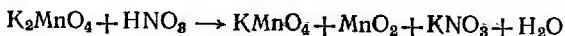


Какую массу вольфрама надо растворить, чтобы получить 6,52 г вольфрамата калия?

1163. Напишите следующие химические реакции:

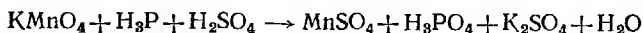


1164. Под действием HNO_3 манганаты диспропорционируют следующим образом:



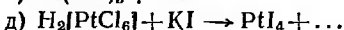
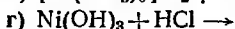
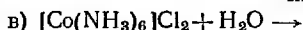
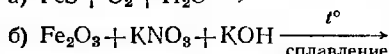
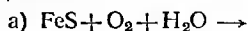
Какой объем раствора HNO_3 ($\rho=1185 \text{ кг/м}^3$) с массовой долей 30 % необходим для того, чтобы получить 9,48 г перманганата калия. Какая масса оксида марганца (IV) образуется?

1165. Рассчитайте молекулярную массу эквивалента KMnO_4 в следующей реакции:



Какая масса H_3PO_4 образуется, если в реакции участвовало 17 г фосфина?

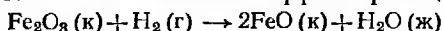
1166. Напишите уравнения реакций между следующими веществами:



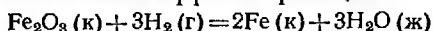
1167. Какая масса гексацианоферрата (III) калия получится при взаимодействии 14 л хлора (н. у.) с 1 кг раствора гексацианоферрата (II) калия с массовой долей 32 %?

1168. Напишите реакцию взаимодействия сульфата железа (II) с нитратом серебра. Рассчитайте массу серебра, которая выделится, если в реакции участвует 10 л раствора сульфата железа (II) ($\rho=1078 \text{ кг/м}^3$) с массовой долей 8 %.

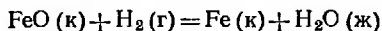
1169. Рассчитайте тепловой эффект реакции



если тепловые эффекты реакций



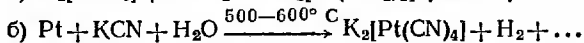
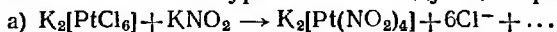
и



соответственно равны $-36,2$ и $-22,2$ кДж.

1170. Какой объем хлора ($t=27^\circ\text{C}$, $p=96,5 \text{ кПа}$) необходим для окисления 2,79 г гидроксида никеля (II) в щелочной среде?

1171. Напишите уравнения следующих реакций:



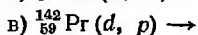
1172. Напишите уравнение реакции, происходящей при сплавлении рутения со смесью гидроксида калия и хлората калия. Какая масса рутената калия образуется, если в реакции участвует 3,24 г рутения, в котором массовая доля примесей 7 %?

1173. При 80 °С один объем палладия может поглотить 900 объемов водорода. Найдите, в каком числовом соотношении находятся атомы палладия и водорода при насыщении металла газом? Плотность палладия 12 020 кг/м³.

1174. На осаждение ионов Fe³⁺ из 150 мл раствора сульфата железа калия потребовалось 72 мл 2,15 н. раствора щелочи. Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента в растворе KFe(SO₄)₂.

§ 59. f-ЭЛЕМЕНТЫ

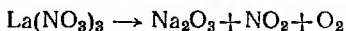
1175. Напишите ядерные реакции получения радиоактивных изотопов лантаноидов:



1176. Определите атомную массу европия, если природная смесь содержит 47,77 % ${}_{63}^{151}\text{Eu}$ и 52,23 % ${}_{63}^{153}\text{Eu}$.

1177. Определите радиоактивную постоянную и среднюю продолжительность жизни гадолиния ${}_{64}^{161}\text{Gd}$, если период полураспада $T_{1/2} = 3,63$ мин.

1178. Оксид лантана (III) получается разложением нитрата при нагревании. Реакция разложения идет по схеме

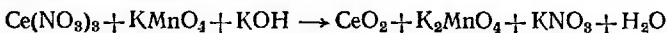


Какая масса нитрата лантана разложилась, если при этом образовалось 11,2 л диоксида азота (н. у.)?

1179. Какой объем (н. у.) занимает водород, выделившийся при разложении 35,48 г гидрида лантана?

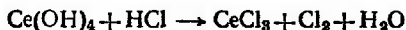
1180. Установите формулу интерметаллического соединения, образующегося при сплавлении лантана и таллия и содержащего 14,8 % La.

1181. Окисление нитрата церия (III) перманганатом калия легче всего осуществляется в щелочной среде. Реакция идет по схеме



Какая масса диоксида церия образовалась, если в реакцию вступило 0,025 л 0,2 н. KMnO₄?

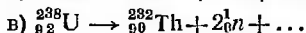
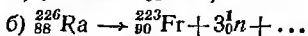
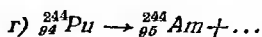
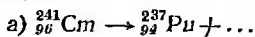
1182. В кислых растворах соединения церия (IV) выступают как сильные окислители. Реакция гидроксида церия (IV) с соляной кислотой идет по схеме



Определите массу гидроксида церия (IV), вступившую в реакцию, если при этом выделилось 3,584 л хлора (н. у.), а потери хлора составили 20 %.

1183. Образуется ли осадок гидроксида празеодима (III), если к 0,05 л 0,001 н. $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ добавить 0,025 л 0,02 н. NaOH , а $\text{PPr}(\text{OH})_3 = 1 \cdot 10^{-20}$.

1184. Какой вид распада происходит в следующих превращениях:

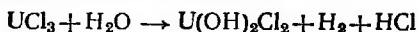


1185. Чему равен период полураспада ${}_{94}^{232}\text{Pu}$, если через 3 ч его хранения из 0,32 г осталось 0,1 г?

1186. При разложении 7 г урана-238 выделяется 5 МэВ энергии. Сколько теплоты выделится при распаде 1 моль этого изотопа урана?

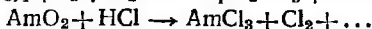
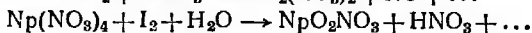
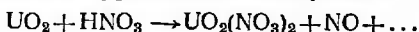
1187. В препарате находится 0,2 г изотопа ${}_{96}^{238}\text{Cm}$, период полураспада которого равен 2,5 ч. Какая масса изотопа останется через 10 ч его хранения?

1188. Соединения урана (III) — сильные восстановители, хлорид урана (III) разлагает воду, процесс разложения выражается схемой реакции



Какая масса хлорида урана (III) вступила в реакцию, если образовалось 0,2 л 0,2 н. HCl ?

1189. Составьте уравнения следующих реакций:



1190. Как изменяется основной характер гидроксидов, их термическая устойчивость и растворимость в ряду $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{La}^{3+}$?

1191. Сколько атомов плутония содержится в 5 см³ ($\rho = 19,816 \text{ кг/м}^3$)?

1192. При сплавлении фторида церия (IV) с фторидом калия образуется фтороцерат (IV) калия. Какая масса K_2CeF_6 образуется при сплавлении 6,48 г фторида церия (IV) с 5,8 г фторида калия, если выход продукта реакции составляет 62 % по сравнению с теоретическим?

1193. В кристаллогидрате сульфата тория (IV) содержится 14,51 % кристаллизационной воды. Установите молекулярную формулу кристаллогидрата.

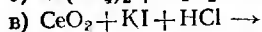
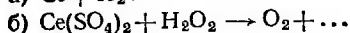
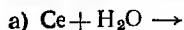
1194. Безводный нитрат лантана(III) получают сплавлением оксида лантана(III) с нитратом аммония. Какую массу нитрата аммония необходимо взять, чтобы получить 1,625 г $\text{La}(\text{NO}_3)_3$?

1195. Произведение растворимости $\text{Lu}(\text{OH})_3$ при 25°C равно $2,5 \cdot 10^{-24}$. Рассчитайте концентрацию ионов Lu^{3+} и OH^- в насыщенном растворе гидроксида лютеция(III) при этой температуре.

1196. Гидроксид лантана(III) можно получить разложением фосфида лантана(III) водой. Определите массу $\text{La}(\text{OH})_3$, если при этом выделилось 0,896 л фосфина (н. у.)?

1197. Кристаллогидрат бромиды церия имеет следующий химический состав: 28,7 % церия, 49,2 % брома, 22,1 % воды. Установите молекулярную формулу соли.

1198. Составьте уравнения следующих реакций:



ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1. Термодинамические константы
некоторых веществ

Вещество	ΔH_{298}^0 кДж/моль	ΔG_{298}^0 кДж/моль	S_{298}^0 Дж/(моль·К)
Ag (к)	0	0	42,69
AgBr (к)	-99,16	-95,94	107,1
AgCl (к)	-126,8	-109,7	96,07
AgI (к)	-64,2	-66,3	114,2
AgF (к)	-202,9	-184,9	83,7
AgNO ₃ (к)	-120,7	-32,2	140,9
Ag ₂ O (к)	-30,56	-10,82	121,7
Ag ₂ CO ₃	-506,1	-437,1	167,4
Al (к)	0	0	28,31
Al ₂ O ₃ (к)	-1675,0	-1576,4	50,94
Al(OH) ₃ (к)	-1275,7	-1139,72	71,1
AlCl ₃ (к)	-697,4	-636,8	167,0
Al ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-3434,0	-3091,9	239,2
As (к)	0	0	35,1
As ₂ O ₃ (к)	-656,8	-575,0	107,1
As ₂ O ₅ (к)	-918,0	-772,4	105,4
Au (к)	0	0	47,65
AuF (к)	-74,3	-58,6	96,4
AuF ₃ (к)	-348,53	-297,48	114,2
Au(OH) ₃ (к)	-418,4	-289,95	121,3
AuCl ₃ (к)	-118,4	-48,53	146,4
B (к)	0	0	5,87
B ₂ O ₃ (к)	-1264,0	-1184,0	53,85
B ₂ H ₆ (г)	31,4	82,8	232,9
Ba (к)	0	0	64,9
BaCO ₃ (к)	-1202,0	-1138,8	112,1
Be (к)	0	0	9,54
BeO (к)	-598,7	-581,6	14,10
BeCO ₃ (к)	-981,57	-944,75	199,4
Bi (к)	0	0	56,9
BiCl ₃ (г)	-270,7	-260,2	356,9
BiCl ₅ (к)	-379,1	-318,9	189,5
Br ₂ (г)	30,92	3,14	245,35
HBr (г)	-36,23	-53,22	198,48
C (алмаз)	1,897	2,866	2,38
C (графит)	0	0	5,74

Вещество	ΔH_{298}^0 кДж/моль	ΔG_{298}^0 кДж/моль	S_{298}^0 Дж/(моль·К)
CO (г)	-110,5	-137,27	197,4
CO ₂ (г)	-393,51	-394,38	213,6
COCl ₂ (г)	-223,0	-210,5	289,2
CS ₂ (г)	115,3	65,1	237,8
CS ₂ (ж)	87,8	63,6	151,0
C ₂ H ₂ (г)	226,75	209,2	200,8
C ₂ H ₄ (г)	52,28	68,12	219,4
CH ₄ (г)	-74,85	-50,79	186,19
C ₂ H ₆ (г)	-84,67	-32,89	229,5
C ₆ H ₆ (ж)	49,04	124,50	173,2
CH ₃ OH (ж)	-238,7	-166,31	126,7
C ₂ H ₅ OH (ж)	-227,6	-174,77	160,7
CH ₃ COOH (ж)	-484,9	-392,46	159,8
Ca (к)	0	0	41,62
CaO (к)	-635,1	-604,2	39,7
CaF ₂ (к)	-1214,0	-1161,0	68,87
CaCl ₂ (к)	-785,8	-750,2	113,8
CaC ₂	-62,7	-67,8	70,3
Ca ₃ N ₂ (к)	-431,8	-368,6	104,6
Ca(OH) ₂ (к)	-986,2	-896,76	83,4
CaSO ₄ (к)	-1424,0	-1320,3	106,7
CaSiO ₃ (к)	-1579,0	-1495,4	87,45
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (к)	-4125,0	-3899,5	240,9
CaCO ₃ (к)	-1206,0	-1128,8	92,9
Cl ₂ (г)	0	0	223,0
HCl (г)	-92,30	-95,27	186,7
HCl (ж)	-167,5	-131,2	55,2
HClO (ж)	-116,4	80,0	129,7
Cr (к)	0	0	23,76
Cr ₂ O ₃ (к)	-1141,0	-1046,84	81,1
Cr(CO) ₆ (к)	-1075,62	-982,0	359,4
Cs (к)	0	0	84,35
Cs ₂ O (к)	-317,6	-274,5	123,8
CsOH (к)	-406,5	-355,2	77,8
Cu (к)	0	0	33,3
Cu ₂ O (к)	-167,36	-146,36	93,93
CuO (к)	-165,3	-127,19	42,64
Cu(OH) ₂ (к)	-443,9	-356,90	79,50
CuF ₂ (к)	-530,9	-485,3	84,5
CuCl ₂ (к)	-205,9	-166,1	113,0
CuBr (к)	-141,42	-126,78	142,34
CuI ₂ (к)	-21,34	-23,85	159,0
Cu ₂ S (к)	-82,01	-86,19	119,24
CuS (к)	-48,5	-48,95	66,5
CuSO ₄ (к)	-771,1	-661,91	133,3
CuCO ₃ (к)	-594,96	-517,98	87,9
Cu(NO ₃) ₂ (к)	-307,11	-114,22	193

Вещество	ΔH_{298}^0 кДж/моль	ΔG_{298}^0 кДж/моль	S_{298}^0 Дж/(моль·К)
Fe (к)	0	0	27,15
FeO (к)	-263,68	-244,35	58,79
FeCl ₂	-341,0	-302,08	119,66
Fe ₂ O ₃ (к)	-821,32	-740,99	89,96
Fe(OH) ₃ (к)	-824,25	-694,54	96,23
FeCl ₃ (к)	-405,0	-336,39	130,1
FeSO ₄ (к)	-922,57	-829,69	107,51
FeCO ₃ (к)	-744,75	-637,88	92,9
GeO (к)	-305,4	-276,1	50,2
GeO ₂ (к)	-539,74	-531,4	52,30
H ₂ (г)	0	0	130,6
H ₂ O (г)	-241,84	-228,8	188,74
H ₂ O (ж)	-285,84	-237,5	69,96
H ₂ O ₂ (ж)	-187,36	-117,57	105,86
Hg (к)	0	0	76,1
HgCl ₂ (к)	-230,12	-185,77	144,35
Hg ₂ Cl ₂ (к)	-264,85	-210,66	185,81
I ₂ (к)	0	0	116,73
I ₂ (г)	62,24	19,4	260,58
HI (г)	25,94	1,30	206,33
HIO (ж)	-158,9	-98,7	24,32
K (к)	0	0	64,35
K ₂ O (к)	-361,5	-193,3	87,0
KOH (к)	-425,93	-374,47	59,41
KNO ₃ (к)	-492,71	-393,13	123,93
KNO ₂ (к)	-370,28	-281,58	117,17
K ₂ SO ₄ (к)	-1433,44	-1316,37	175,73
KHSO ₄ (к)	-1158,1	-1043,49	187,89
KH (к)	-56,9	-38,49	67,95
Li (к)	0	0	28,03
Li ₂ O (к)	-595,8	-560,2	37,9
NiOH (к)	-487,8	-443,1	42,81
Mg (к)	0	0	32,55
MgO (к)	-601,24	-569,6	26,94
Mg(OH) ₂ (к)	-924,66	-833,7	63,14
MgCO ₃	-1096,21	-1029,3	65,69
MnSO ₄	-1063,74	-955,96	112,13
N ₂ (г)	0	0	191,5
N ₂ O (г)	81,55	103,6	220,0
NO (г)	90,37	86,69	210,62
NO ₂ (г)	33,89	51,84	240,45
N ₂ O ₄ (г)	9,37	98,29	304,3
NH ₃ (г)	-46,19	16,64	192,5
HNO ₃ (ж)	-173,0	-79,91	156,16
NH ₄ Cl (к)	-315,39	-343,64	94,56
NH ₄ OH (ж)	-366,69	-263,8	179,9
Na (к)	0	0	51,42

Вещество	ΔH_{298}^0 кДж/моль	ΔG_{298}^0 кДж/моль	S_{298}^0 Дж/(моль·К)
Na ₂ O (к)	-430,6	-376,6	71,1
NaOH (к)	-426,6	-377,0	64,18
NaCl (к)	-410	-384,0	72,36
Na ₂ CO ₃ (к)	-1129,0	-1047,7	136,0
Na ₂ SO ₄ (к)	-1384,0	-1266,8	149,4
Na ₂ SiO ₃ (к)	-1518,0	-1426,7	113,8
O ₂ (г)	0	0	205,03
P (красный)	-18,41	-13,81	22,8
PCl ₃ (г)	-277,0	-286,27	311,7
PCl ₅ (г)	-369,45	-324,55	362,9
HPO ₃ (ж)	-982,4	-902,91	150,6
H ₃ PO ₄ (ж)	-1271,94	-1147,25	200,83
Pb (к)	0	0	64,9
PbO (к)	-217,86	-188,49	67,4
PbO ₂ (к)	-276,86	-218,99	76,44
PbCl (к)	-359,2	-313,97	136,4
PbSO ₄ (к)	-918,1	-811,24	147,28
PbS (к)	-94,28	-92,68	91,20
Rb (к)	0	0	76,2
Rb ₂ O (к)	-330,12	-290,79	109,6
RbOH (к)	-413,80	-364,43	70,7
S (ромб.)	0	0	31,88
SO ₂ (г)	-296,9	-300,37	248,1
SO ₃ (г)	-395,2	-370,37	256,23
H ₂ S (г)	-20,15	-33,02	205,64
H ₂ S (ж)	-39,33	-27,36	122,2
H ₂ SO ₄ (ж)	-811,3	-724,0	156,9
H ₂ Se (г)	85,77	71,13	221,3
SiO ₂ (к)	-859,3	-803,75	42,09
SnO (к)	-286,0	-257,32	56,74
SnO (к)	-580,8	-519,65	52,34
SrO (к)	-590,4	-559,8	54,4
SrCO ₃ (к)	-1221,3	-1137,6	97,1
H ₂ Te (г)	154,39	138,48	234,3
Zn (к)	0	0	41,59
ZnO (к)	-349,0	-318,19	43,5
ZnS (к)	-201,0	-198,32	57,7
ZnSO ₄ (к)	-978,2	-871,75	124,6

**Таблица 2. Теплоты сгорания органических соединений
в стандартных условиях**
[конечные продукты сгорания CO₂ (г), H₂O (ж)]

Соединение		ΔH_{298}^0 , кДж/моль
формула	название	
CH ₄ (г)	Метан	-890,31
C ₂ H ₂ (г)	Ацетилен	-1299,63
C ₂ H ₄ (г)	Этилен	-1410,97
C ₂ H ₆ (г)	Этан	-1559,88
C ₆ H ₆ (ж)	Бензол	-3267,70
C ₇ H ₈ (ж)	Толуол	-3910,28
C ₂ H ₅ OH (ж)	Метиловый спирт	-726,64
C ₂ H ₅ OH (ж)	Этиловый спирт	-1366,91
C ₂ H ₄ (OH) ₂ (ж)	Этиленгликоль	-1192,86
C ₃ H ₈ (OH) ₃ (ж)	Глицерин	-1664,40
C ₄ H ₈ O ₂ (ж)	Этилацетат	-2254,21
C ₁ H ₁₀ O (ж)	Диэтиловый эфир	-2730,90
C ₂ H ₄ COOH (ж)	Уксусная кислота	-873,79
C ₇ H ₆ O ₂ (к)	Бензойная кислота	-3227,54
C ₆ H ₁₂ O ₆ (к)	Глюкоза	-2815,8
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (к)	Сахароза	-5648,0

**Таблица 3. Относительная электроотрицательность
элементов**

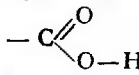
Группы							
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H 2,1							
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Co; Ni 1,9; 1,9
	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	

Группы							
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zn 1,5	Nb 1,6	Mo 1,8	Te 1,9	Ru; Rh; Pd 2,2; 2,2; 2
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	
Cs 0,7	Ba 0,9	La—Lu 1,0—1,2	Hg 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os; Ir; Pt 2,2; 2,2; 2,2
	Hg 1,9		Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	
Fr 0,7	Ra 0,9						

Таблица 4. Длина связи

Связь	Длина связи, ($\times 10^{-10}$) м	Связь	Длина связи, ($\times 10^{-10}$) м
H—H	0,74	C—Cl	1,77
C—C	1,54	C—Br	1,91
C=C	1,33	C—I	2,12
C \equiv C	1,20	C—O	1,43
N \equiv N	1,09	C=O	1,21
O—O	1,21	C—S	1,82
F—F	1,42	N—H	1,01
S—S	1,92	H—F	0,92
Cl—Cl	1,99	H—Cl	1,27
Br—Br	2,28	H—Br	1,41
I—I	2,67	H—I	1,61
H—S	1,33	N—O	1,37
H—O	0,96	N=O	1,22
C—H	1,09	S—O	1,43
C—F	1,40		

Таблица 5. Энергия связи при $T=298\text{ K}$

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Связь	Энергия связи, кДж/моль
$C_{sp^3}-C_{sp^2}$	-347,3	N—H	-385,0
$C_{sp^2}-C_{sp^3}$	-376,1	$C_{sp^3}-Cl$	-345,2
C=C	-587,8	$C_{sp^3}-Br$	-294,6
$C_{sp^3}-H_{перв}^*$	-411,3	$C_{sp^3}-C_{(C=O)}$	-389,5
$C_{sp^3}-H_{втор}^*$	-407,9	$C_{sp^3}-C_{(C\equiv N)}$	-433,5
$C_{sp^2}-H_{трет}^*$	-404,2	$C_{бенз}-C_{(C=O)}$	-415,9
$C_{sp^2}-C_{sp^2}$	-410,0	$C_{бенз}-C_{(C\equiv N)}$	-443,1
$C_{sp^2}-H_{(CH_2)}$	-423,4	C=O (альдегид)	-705,8
$C_{sp^2}-H_{(CH)}$	-420,5	C=O (диоксид)	-799,1
$C_{бенз}-\Gamma$	-479,1	C≡C	-823,1
$C_{бенз}-Cl$	-358,6	C_6H_5-	-5089,0
		$C_6H_4=$	-4663,1
$C_{sp^3}-O$	-383,7	$C_{sp^3}-F_{CF_2}$	-454,4
$C_{sp^2}-O$	-392,9	$C_{sp^3}-F_{(CF_3)}$	-477,4
O—H	-463,0	$C_{sp^3}-F_{(CF)}$	-446,4
$C_{sp^3}-N$	-301,7	$C_{sp^2}-Br$	-297,1
N—N	-175,7	C≡N	-816,7
		$C_{sp^2}-F_{(CF_2)}$	-458,8

* $H_{перв}$ — в соединении атом водорода у первичного атома углерода; $H_{втор}$ — у вторичного; $H_{трет}$ — у третичного углерода.

Таблица 6. Электрический момент диполя молекул

Молекула	ρ ($\times 10^{-30}$), Кг·м	Молекула	ρ ($\times 10^{-30}$), Кг·м	Молекула	ρ ($\times 10^{-30}$), Кг·м
NO_2	0,91	HI	1,3	SO_2	5,4
N_2O	0,41	AsH_3	0,5	CO	0,37
NO	0,50	H_2S	3,1	CH_3OH	5,6
NH_3	4,9	PH_3	1,8	C_2H_5OH	5,7
$C_6H_6NH_2$	4,6	HCl	3,4	$COCl_2$	3,9
C_6H_5Br	5,1	HCN	9,7	PCl_3	3,7
H_2O	6,1	$C_6H_5NO_2$	13,3	PBr	2,0
HBr	2,6	SCl_2	2,0	H_2Se	0,97

Т а б л и ц а 7. Плотность водных растворов некоторых солей, кг/м³

Соединения	Плотность растворов									
AgNO ₃ (20 °C)	1007	1015	1032	1050	1069	1088	1199	1320	1474	1668
AlCl ₃ (18 °C)	1007	1016	1034	1052	1071	1090				
Al ₂ (SO ₄) ₃ (19 °C)	1009	1019	1040	1061	1083	1105	1226			
BaCl ₂ (20 °C)		1015	1034	1052	1072	1092	1203			
CaCl ₂ (20 °C)	1007	1014	1031	1048	1065	1083	1177	1281	1395	
CuSO ₄ (20 °C)	1009	1019	1040	1062	1084	1107				
FeCl ₃ (20 °C)	1007	1015	1032	1049	1067	1085	1182	1291	1417	1551
FeSO ₄ (18 °C)	1008	1018	1037	1057	1078	1100	1213			
KBr (20 °C)	1005	1012	1027	1042	1058	1074	1160	1256	1374	
K ₂ CO ₃ (20 °C)	1007	1016	1034	1052	1071	1090	1189		1414	1540
KCl (20 °C)	1004	1011	1023	1036	1050	1063	1132			
K ₂ Cr ₂ O ₇ (20 °C)	1005	1012	1026	1040	1055	1070				
KMnO ₄ (15 °C)	1006	1013	1027	1041						
K ₂ SO ₄ (20 °C)	1006	1014	1031	1047	1064	1081				
MgSO ₄ (20 °C)		1018	1039	1060	1081	1103	1219			
NH ₄ Cl (20 °C)	1001	1004	1010	1016	1022	1028	1056			
Na ₂ CO ₃ (20 °C)	1008	1019	1039	1060	1081	1102				
NaCl (20 °C)	1005	1012	1026	1041	1055	1070	1147			
Na ₂ SO ₄ (20 °C)	1007	1016	1034	1053	1072	1091				
Pb(NO ₃) ₂ (18 °C)	1007	1016	1034	1052	1072	1091	1203	1328		
ZnSO ₄ (20 °C)		1019	1040	1062	1084	1107	1232	1378		

Таблица 8. Плотность водных растворов кислот при 15 °С

ρ, кг/м³	Мас. доли, %			ρ, кг/м³	Мас. долн, %		
	HCl	HNO ₃	H ₂ S ₄		HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
1005	1,15	1,00	0,83	1235	37,53	31,70	
1010	2,14	1,90	1,57	1240	38,29	32,28	
1015	3,12	2,80	2,30	1245	39,05	32,86	
1020	4,13	3,70	3,03	1250	39,82	33,43	
1025	5,15	4,60	3,76	1255	40,58	34,00	
1030	6,15	5,50	4,49	1260	41,34	34,57	
1035	7,15	6,38	5,23	1265	42,10	35,14	
1040	8,16	7,26	5,96	1270	42,87	35,71	
1045	9,13	8,13	6,67	1275	43,64	36,29	
1050	10,17	8,99	7,37	1280	44,41	36,87	
1055	11,18	9,84	8,07	1285	45,18	37,45	
1060	12,19	10,68	8,77	1290	45,95	38,03	
1065	13,19	11,51	9,47	1295	46,72	38,61	
1070	14,17	12,33	10,19	1300	47,49	39,19	
1075	15,16	13,15	10,90	1305	48,26	39,77	
1080	16,15	13,95	11,60	1310	49,07	40,35	
1085	16,13	14,74	12,30	1315	49,89	40,93	
1090	18,11	15,53	12,99	1320	50,71	41,50	
1095	19,06	16,32	13,67	1325	51,53	42,08	
1100	20,01	17,11	14,33	1330	53,37	42,66	
1105	20,97	17,97	15,03	1335	53,22	43,20	
1110	21,92	18,67	15,71	1340	54,07	43,07	
1115	26,86	19,45	16,36	1345	54,93	44,28	
1120	23,82	20,23	17,01	1350	55,79	44,82	
1125	24,78	21,00	16,66	1355	56,66	45,35	
1130	25,75	21,77	18,31	1360	57,57	45,88	
1135	26,70	22,54	18,96	1365	58,48	46,41	
1140	27,66	23,31	19,61	1370	59,39	46,94	
1145	28,61	24,08	20,26	1375	60,30	47,47	
1150	29,57	24,84	20,91	1380	61,27	48,00	
1155	30,55	25,60	21,55	1385	62,24	48,53	
1160	31,52	26,36	22,19	1390	63,23	49,06	
1165	32,49	27,12	22,83	1395	64,25	49,59	
1170	33,46	27,88	23,47	1400	65,30	50,11	
1175	34,42	28,63	24,12	1405	66,40	50,63	
1180	35,39	29,38	24,76	1410	67,50	51,15	
1185	36,31	30,13	24,40	1415	68,63	51,66	
1190	37,23	30,38	26,04	1420	69,80	52,15	
1195	38,16	31,62	26,68	1425	70,98	52,63	
1200	39,11	32,36	27,32	1430	72,17	53,11	
1205		33,09	27,95	1435	73,39	53,59	
1210		33,82	28,58	1440	74,68	54,07	
1215		34,55	28,84	1445	75,98	54,55	
1220		35,28	29,21	1450	77,28	55,03	
1225		36,03	30,48	1455	78,60	55,50	
1230		36,78	31,11	1460	79,98	55,97	

ρ, кг/м³	Мас. доли, %			ρ, кг/м³	Мас. доли, %		
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄		HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
1465		81,42	51,43	1680			75,42
1470		82,90	56,90	1685			75,86
1475		84,45	57,37	1690			76,30
1480		86,05	57,83	1695			76,73
1485		87,70	58,28	1700			77,17
1490		86,60	58,74	1705			77,60
1495		91,60	59,22	1710			78,04
1500		94,09	59,70	1715			78,48
1505		96,39	60,18	1720			78,92
1510		98,10	60,65	1725			79,36
1515		99,08	61,12	1730			79,80
1520		99,67	61,59	1735			80,24
1525			62,66	1740			80,68
1530			62,53	1745			81,12
1535			63,00	1750			81,56
1540			63,43	1755			82,00
1545			63,85	1760			82,44
1550			64,26	1765			82,88
1555			64,67	1770			83,83
1560			65,08	1775			83,90
1565			65,49	1780			84,50
1570			65,90	1785			85,10
1575			66,30	1790			85,70
1580			66,71	1800			86,90
1585			67,13	1805			87,60
1590			67,59	1810			88,30
1600			68,51	1815			89,05
1605			68,97	1820			90,05
1610			69,43	1825			91,00
1615			66,89	1830			92,10
1620			70,32	1835			93,43
1625			70,74	1840			95,60
1630			71,16	1840,5			96,95
1635			71,57	1841			97,00
1640			71,99	1841,5			97,70
1645			72,40	1841			98,20
1650			72,82	1840,5			98,70
1655			73,28	1840			99,20
1660			73,64	1839,5			99,45
1665			74,07	1839			99,70
1670			74,51	1830,5			99,95
1675			74,97				

Т а б л и ц а 9. Плотность водных растворов щелочей при 15 °С

ρ, кг/м³	Мас. доли, %		ρ, кг/м³	Мас. доли, %	
	КОН	NaOH		КОН	NaOH
1007	0,9	0,61	1263	28,0	23,67
1014	1,7	1,20	1274	28,9	24,81
1022	2,6	2,00	1285	29,8	25,80
1029	3,5	2,71	1297	30,7	26,83
1037	4,5	3,35	1308	31,8	27,80
1054	5,6	4,00	1320	32,7	28,83
1052	6,4	4,64	1332	33,7	29,93
1060	7,4	5,29	1345	34,9	31,22
1067	8,2	5,87	1357	35,9	32,47
1075	9,2	6,55	1370	36,9	33,69
1083	10,1	7,31	1383	37,8	34,96
1091	10,9	8,00	1397	38,9	36,25
1100	12,0	8,68	1410	39,9	37,47
1108	12,9	9,42	1424	40,9	38,80
1116	13,8	10,06	1438	42,1	39,99
1125	14,8	10,97	1453	43,4	41,41
1134	15,7	11,84	1468	44,6	42,83
1142	16,5	12,64	1483	45,8	44,88
1152	17,6	13,55	1498	47,1	46,15
1162	18,6	14,37	1514	48,3	47,60
1171	19,5	15,13	1530	49,4	49,02
1180	20,5	15,91	1546	50,6	
1190	21,4	16,77	1563	51,9	
1200	22,4	17,67	1580	53,2	
1231	25,1	20,59	1597	54,4	
1241	26,1	21,42	1615	55,9	
1252	27,0	22,64	1634	57,5	

Таблица 10. Интегральная теплота растворения некоторых веществ в воде

Вещество	Количество числа молей H_2O на 1 моль вещества, моль	ΔH , кДж/моль	Вещество	Количество числа молей H_2O на 1 моль вещества, моль	ΔH , кДж/моль
LiCl (25 °C)	400	-36,40	MgSO ₄ (18 °C)	400	-84,94
LiBr (25 °C)	400	-48,49	MgSO ₄ ·2H ₂ O (18 °C)	400	-46,23
NaCl (25 °C)	400	+4,27	MgSO ₄ ·4H ₂ O (18 °C)	400	-17,74
NaB (25 °C)	400	-0,29	MgSO ₄ ·7H ₂ O (18 °C)	400	+16,11
KCl (25 °C)	400	+17,57	BaCl ₂ (18 °C)	400	-8,66
KB (25 °C)	400	+20,29	BaCl ₂ ·2H ₂ O (18 °C)	400	-18,49
KI (25 °C)	400	+20,67	CuSO ₄ (18 °C)	800	+66,53
K ₂ SO ₄ (25 °C)	400	+24,69	CuSO ₄ ·5H ₂ O (18 °C)	800	-11,72
NH ₄ Cl (25 °C)	400	+15,06	Na ₂ SO ₃ (18 °C)	800	+11,30
HCl (25 °C)	200	+74,20	Na ₂ SO ₃ ·7H ₂ O (18 °C)	800	+46,86
H ₂ SO ₄ (25 °C)	200	+74,94	ZnSO ₄ (18 °C)	400	-77,57
HNO ₃ (25 °C)	200	+32,80	ZnSO ₄ ·H ₂ O (18 °C)	400	-41,84
NH ₃ (газ, 25 °C)	200	+34,64	ZnSO ₄ ·7H ₂ O (18 °C)	400	+17,70
NaOH (25 °C)	200	+42,30	Na ₂ HPO ₄ (18 °C)	400	-23,64
KOH (25 °C)	200	+54,56	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O (18 °C)	400	+95,14

Таблица 11. Давление насыщенного водяного пара при разных температурах

t , °C	p , Па	t , °C	p , Па	t , °C	p , Па
0	610,5	16	1817,0	35	5622,9
1	656,7	17	1937,0	40	7375,9
2	705,8	18	2064,0	45	9583,2
3	757,9	19	2197,0	50	12334
4	813,4	20	2337,8	55	15737
5	872,3	21	2486,0	60	19916
6	935,0	22	2644,0	65	25003
7	1001,6	23	2809,0	70	31157
8	1072,6	24	2984,0	75	28544
9	1147,8	25	3164,2	80	47343
10	1227,8	26	3361,0	85	57809
11	1311,9	27	3565,0	90	70101
12	1403,0	28	3780,0	95	84513
13	1497,0	29	4005,0	100	101325
14	1599,0	30	4245,2		
15	1704,9				

Т а б л и ц а 12. Криоскопические и эбуллиоскопические константы растворителей

Растворитель	K_K	K_E	$t_{пл}'$ °C	$t_{кип}'$ °C
Анилин	5,87	3,22	-5,96	184,4
Ацетон	2,4	1,48	-94,6	56,0
Бензол	5,1	2,57	5,4	80,2
Вода	1,85	0,516	0	100
Камфора	40,0	6,09	174	204
Нитробензол	6,90	5,27	5,7	210,9
Фенол	7,3	3,6	41	182,1
Хлороформ	4,9	3,88	-63,2	61,2
Четыреххлористый углерод	2,98	5,3	-23	76,7

Т а б л и ц а 13. Степень диссоциации α некоторых электролитов

Электролит	Концентрация	α	Электролит	Концентрация	α
<i>Кислоты</i>			<i>Основания</i>		
HBr	0,5M (25 °C)	0,899	Ba(OH) ₂	1н. (18 °C)	0,69
HCl	1н. (18 °C)	0,784	Ca(OH) ₂	0,1н. (18 °C)	0,78
	0,5н. (25 °C)	0,876	KOH	1н. (18 °C)	0,77
HF	1н. (18 °C)	0,070	NH ₄ OH	1н. (18 °C)	0,004
HI	0,5н. (25 °C)	0,901	NaOH	1н. (18 °C)	0,73
H ₃ BO ₃	0,1M (18 °C)	0,0001	A+B- (KCl)	0,1н.	0,85
HClO ₃	0,5н. (25 °C)	0,880		0,01н.	0,93
HNO ₃	1н. (18 °C)	0,820		0,001н.	0,98
H ₃ PO ₄	0,5н. (25 °C)	0,170	A ²⁺ (B ⁻) ₂	0,1н.	0,75
H ₂ S	0,1M (18 °C)	0,0007	(BaCl) ₂	0,01н.	0,88
H ₂ SO ₄	1н. (18 °C)	0,510	или		
HCN	0,1M (18 °C)	0,0001	(A ⁺) ₂ B ²⁻		
H ₂ CO ₃	0,1M (18 °C)	0,0017	(K ₂ SO ₄)	0,001н.	0,95
CH ₃ COOH	1н. (18 °C)	0,004	A ²⁺ B ²⁻	0,1н.	0,43
			(MgSO ₄)	0,01н.	0,66
				0,001н.	0,87
			A ⁺ B ³⁻ или	0,1н.	0,65
			A ³⁺ B ₃ ⁻		
			(K ₃ PO ₄)		
			AlCl ₃)		

Таблица 14. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Электролит	K_d
Вода H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$
Азотистая кислота HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Борная кислота H_2BO_3	$K_1 = 5,83 \cdot 10^{-10}$
	$K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$
	$K_3 = 1,6 \cdot 10^{-4}$
Муравьиная кислота $HCOOH$	$1,772 \cdot 10^{-4}$
Сернистая кислота H_2SO_3	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-2}$
	$K_2 = 0,63 \cdot 10^{-7}$
Сероводородная кислота H_2S	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-7}$
	$K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$
Синильная кислота HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$
Угольная кислота H_2CO_3	$K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$
	$K_2 = 4,69 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота CH_3COOH	$1,754 \cdot 10^{-5}$
Фосфорная кислота H_3PO_4	$K_1 = 7,11 \cdot 10^{-3}$
	$K_2 = 1,26 \cdot 10^{-12}$
	$K_3 = 1,26 \cdot 10^{-12}$
Щавелевая кислота $C_2H_2O_4$	$K_1 = 5,36 \cdot 10^{-2}$
	$K_2 = 5,42 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид аммония NH_4OH	$1,77 \cdot 10^{-5}$

Таблица 15. Коэффициенты активности ионов

Ионы	Коэффициенты активности при нормальной силе (моль/кг) раствора							
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
H^+	0,975	0,967	0,950	0,923	0,914	0,880	0,860	0,830
Li^+	0,975	0,965	0,948	0,929	0,907	0,870	0,865	0,800
Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+	0,975	0,964	0,945	0,924	0,898	0,850	0,800	0,750
$K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_3^-$	0,975	0,964	0,945	0,925	0,899	0,850	0,805	0,755
$OH^-, F^-, CNS^-, MnO_4^-$	0,975	0,964	0,946	0,926	0,900	0,855	0,810	0,760

Ионы	Коэффициенты активности при ионной силе (моль/кг) раствора							
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
Na ⁺	0,975	0,964	0,947	0,790	0,920	0,860	0,820	0,875
SO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻	0,903	0,867	0,803	0,740	0,660	0,545	0,445	0,355
Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻	0,903	0,868	0,805	0,742	0,665	0,550	0,455	0,370
Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , S ²⁻	0,903	0,868	0,805	0,744	0,670	0,555	0,465	0,380
Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺	0,905	0,870	0,809	0,749	0,675	0,570	0,485	0,405
Mg ²⁺ , Be ²⁺	0,906	0,872	0,813	0,755	0,690	0,595	0,520	0,450
PO ₄ ³⁻ , [Fe(CN) ₆] ³⁻	0,796	0,725	0,612	0,505	0,395	0,250	0,160	0,095
Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺	0,802 0,668	0,738 0,570	0,632 0,425	0,540 0,310	0,445 0,200	0,325 0,100	0,245 0,048	0,180 0,021

Таблица 16. Произведение растворимости малорастворимых веществ в воде при 25 °С

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	6,3 · 10 ⁻¹³	Cu(OH) ₂	5,6 · 10 ⁻²⁰
Ag ₂ CO ₃	6,15 · 10 ⁻¹²	CuS	4 · 10 ⁻³⁸
AgCl	1,56 · 10 ⁻¹⁰	Fe(OH) ₃ (18 °С)	3,8 · 10 ⁻¹⁹
AgI	1,5 · 10 ⁻¹⁶	FeS	3,7 · 10 ⁻¹⁹
Ag ₃ PO ₄	1,8 · 10 ⁻¹⁸	Mg(OH) ₂	5,5 · 10 ⁻¹²
Ag ₂ S	5,7 · 10 ⁻⁵¹	MgS	2,0 · 10 ⁻¹⁵
Ag ₂ SO ₄	7,7 · 10 ⁻⁵	MnCO ₃	5,05 · 10 ⁻¹⁰
Al(OH) ₃	1,9 · 10 ⁻³³	MnS (18 °С)	5,6 · 10 ⁻¹⁶
BaCO ₃	7 · 10 ⁻⁹	PbCO ₃	1,5 · 10 ⁻¹³
BaCrO ₄	2,3 · 10 ⁻¹⁰	PbCl ₂	1,7 · 10 ⁻⁵
BaSO ₄	1,08 · 10 ⁻¹⁰	PbS (18 °С)	1,1 · 10 ⁻²⁹
CaCO ₃	4,8 · 10 ⁻⁹	PbSO ₄	1,8 · 10 ⁻⁸
Ca ₃ (PO ₄) ₂	1 · 10 ⁻²⁶	SrCO ₃	9,42 · 10 ⁻¹⁰
CaSO ₄	6,10 · 10 ⁻⁵	SrSO ₄	2,8 · 10 ⁻⁷
CdCO ₃	2,5 · 10 ⁻¹⁴	ZnCO ₃	6 · 10 ⁻¹¹
CuCO ₃	2,36 · 10 ⁻¹⁰	Zn(OH) ₂ (20 °С)	4 · 10 ⁻¹⁶

Таблица 17. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода при 25 °С)

Окислительная форма	Число получаемых электронов	Восстановительная форма	φ^0 , В
Li ⁺	1	Li ⁰	-3,045
Rb ⁺	1	Rb ⁰	-2,25
K ⁺	1	K ⁰	-2,925
Cs ⁺	1	Cs ⁰	-2,923
Ba ²⁺	2	Ba ⁰	-2,900
Sr ²⁺	2	Sr ⁰	-2,890
Ca ²⁺	2	Ca ⁰	-2,870
Na ⁺	1	Na ⁰	-2,714
La ³⁺	3	La ⁰	-2,522
Mg ²⁺	2	Mg ⁰	-2,370
AlO ₂ ⁻ + 2H ₂ O	3	Al ⁰ + 4OH ⁻	-2,350
Be ²⁺	2	Be ⁰	-1,847
Al ³⁺	3	Al ⁰	-1,662
ZnO ₂ ²⁻ + 2H ₂ O	2	Zn ⁰ + 4OH ⁻	-1,216
Mn ²⁺	2	Mn ⁰	-1,180
SO ₄ ²⁻ + H ₂ O	2	SO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻	-0,930
2H ₂ O	2	H ₂ ⁰ + 2OH ⁻	-0,828
Zn ²⁺	2	Zn ⁰	-0,763
Cr ³⁺	3	Cr ⁰	-0,744
Fe ²⁺	2	Fe ⁰	-0,440
2H ⁺ (10 ⁻⁷ M)	2	H ₂ ⁰	-0,414
Cd ²⁺	2	Cd ⁺	-0,403
Ti ³⁺	1	Ti ²⁺	-0,370
PbSO ₄	2	P ⁰ + SO ₄ ²⁻	-0,356
In ³⁺	3	In ⁰	-0,343
Tl	1	Tl ⁰	-0,336
Co ³⁺	2	Co ⁰	-0,277
Ni ²⁺	2	Ni ⁰	-0,250
Sn ²⁺	2	Sn ⁰	-0,136
(CrO ₄) ²⁻ + 4H ₂ O	3	Cr(OH) ₃ + 5OH ⁻	-0,130
Pb ²⁺	2	Pb ⁰	-0,126
Fe ³⁺	3	Fe ⁰	-0,036
2H ⁺	2	H ₂ ⁰	0,000
NO ₃ ⁻ + H ₂ O	2	NO ₂ ⁻ + 2OH ⁻	+0,010
S ⁰ + 2H ⁺	2	H ₂ S	+0,141
Sn ⁴⁺	2	Sn ²⁺	+0,150
Cu ²⁺	1	Cu ⁺	+0,153
SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺	2	H ₂ SO ₃ + H ₂ O	+0,170
AgCl	1	Ag ⁰ + Cl ⁻	+0,222
2SO ₄ ²⁻ + 10H ⁺	8	S ₂ O ₃ ²⁻ + 5H ₂ O	+0,290
ClO ₃ ⁻ + H ₂ O	2	ClO ₂ ⁻ + 2OH ⁻	+0,330

Окислительная форма	Число получаемых электронов	Восстановительная форма	φ° , В
Cu^{2+}	2	Cu^0	+0,337
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	1	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,360
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	6	$\text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,360
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Cl}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0,360
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	4	4OH^-	+0,401
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+$	4	$\text{S}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,450
Cu^+	1	Cu^0	+0,521
I_2	2	2I^-	+0,536
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}$	2	$\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,559
MnO_4^-	1	MnO_4^{2-}	+0,564
MnO_4^-	3	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,588
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,600
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	+0,660
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2	H_2O_2	+0,682
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,760
Fe^{3+}	1	Fe^{2+}	+0,771
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	1	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,790
Hg_2^{2+}	2	2Hg^0	+0,798
Ag^+	1	Ag^0	+0,799
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ (10^{-7} \text{ M})$	4	$2\text{H}_2\text{O}$	+0,815
Hg^{2+}	2	Hg^0	+0,854
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,890
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	2	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,940
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	3	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,960
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	1	$\text{NO}^0 + \text{H}_2\text{O}$	+1,000
Br_2	2	2Br^-	+1,065
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	6	$\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,090
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+$	10	$\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,195
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+$	2	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,190
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	4	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	2	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,230
Tl^{3+}	3	Tl^0	+1,250
$\text{HBrO} + \text{H}^+$	2	$\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,330
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	6	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,330
Cl_2	2	2Cl^-	+1,359
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+$	6	$\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,440
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	6	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,450
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	2	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,456
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+$	10	$\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,470
Au^{3+}	3	Au^0	+1,500

Окислительная форма	Число полу- чаемых электронов	Восстановительная форма	φ^0 , В
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	5	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,510
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+$	10	$\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,520
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	2	$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,685
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$	3	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,695
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,776
Co^{3+}	1	Co^{2+}	+1,810
F_2	2	2F^-	+2,870

Таблица 18. Приближенные значения перенапряжения водорода на различных металлах

Материал электрода	η , В	Материал электрода	η , В	Материал электрода	η , В
P (черн.)	0,00	Ni	0,31	Zn	0,70
P (гладк.)	0,09	Bi	0,40	Sn	0,75
Pb	0,02	Fe	0,45	Cd	0,80
Au	0,15	Cu	0,36	Hg	1,10
W	0,22	Sb	0,60	Pb	1,16
Ag	0,30	Al	0,70	C (графит)	0,65

Таблица 19. Приближенные значения перенапряжения кислорода на некоторых металлах

Материал	η , В
Pt (черн.)	0,25
Pt (гладк.)	0,45
Fe	0,25
Ni	0,06
Pb	0,31

Т а б л и ц а 20. Константы неустойчивости некоторых комплексных ионов

Уравнение диссоциации комплексного иона	Константа неустойчивости
$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons 2Ag^+ + 2CN^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$	$5,89 \cdot 10^{-8}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons Ag^+ + 2S_2O_3^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-18}$
$[AlF_6]^{3-} \rightleftharpoons Al^{3+} + 6F^-$	$5,01 \cdot 10^{-18}$
$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4CN^-$	$7,66 \cdot 10^{-18}$
$[CdI_4]^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4I^-$	$7,94 \cdot 10^{-7}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4NH_3$	$2,75 \cdot 10^{-7}$
$[Co(CNS)_4]^{2-} \rightleftharpoons Co^{2+} + 4CNS^-$	$5,50 \cdot 10^{-3}$
$[Co(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons Co^{3+} + 6NH_3$	$4,07 \cdot 10^{-5}$
$[Cu(CN)_2]^- \rightleftharpoons Cu^+ + 2C^-$	$1,00 \cdot 10^{-24}$
$[Cu(CN)_4]^{3-} \rightleftharpoons Cu^+ + 4CN^-$	$5,13 \cdot 10^{-31}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$	$9,33 \cdot 10^{-13}$
$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6C^-$	$1,00 \cdot 10^{-24}$
$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6CN^-$	$1,00 \cdot 10^{-31}$
$[HgCl_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4Cl^-$	$6,03 \cdot 10^{-16}$
$[Hg(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4CN^-$	$3,02 \cdot 10^{-42}$
$[Hg(CNS)_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4CNS^-$	$1,29 \cdot 10^{-22}$
$[HgI_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4I^-$	$1,38 \cdot 10^{-30}$
$[Ni(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 4CN^-$	$1,00 \cdot 10^{-22}$
$[Ni(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 6NH_3$	$9,77 \cdot 10^{-9}$
$[Zn(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4CN^-$	$1,00 \cdot 10^{-16}$
$[Zn(CNS)_4]^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4CNS^-$	$5,00 \cdot 10^{-2}$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4NH_3$	$2,00 \cdot 10^{-9}$
$[Zn(OH)_4]^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4OH^-$	$7,08 \cdot 10^{-16}$

ОТВЕТЫ

Раздел 1

1. 49,12 кДж
2. 87,69 кДж/моль
3. —315,42 кДж/моль
4. —384,09 кДж/моль
5. —430,08 кДж/моль
6. —986,33 кДж/моль
7. —822,00 кДж/моль
8. —20,14 кДж/моль
9. —46,76 кДж/моль;
—367,25 кДж/моль
10. —2222,36 кДж/моль
11. —978,30 кДж/моль
12. —276,90 кДж/моль
13. —384,55 кДж/моль
14. —573,40 кДж/моль
15. —65,10 кДж/моль
16. —224,27 кДж/моль
17. 13,51 кДж/моль
18. —126,69 кДж/моль
19. 840,96 кДж/моль
20. 340,50 кДж/моль
21. 1919,40 кДж; 350,60 л
22. —45,77 кДж
23. —1922,00 кДж
24. —395,39 кДж/моль
25. —799,70 кДж
26. 2005,20 кДж
27. —104,15 кДж
28. 20,76 кДж
29. 534,00 кДж
30. —1530,70 кДж/моль
31. 39,81 кДж
32. —285,00 кДж
33. 1914,6 кДж
34. 73,03 кДж
35. 231,6 кДж
36. —140,66 кДж
37. 40718,8 Дж/моль
38. 35,64 кДж
39. —1517,9 кДж/моль
40. —336,5 кДж/моль
57. 120,5 Дж/К
58. 2050 Дж/К
59. 110,00 Дж/К
60. 174,00 Дж/К

61. 22,07 Дж/(моль·К)
62. 43,16 Дж/(моль·К)
64. 494,50 Дж/(моль·К)
65. 165,10 Дж/К
71. 90,37 кДж
72. —50,88 кДж
73. —98,7 кДж
74. —511,10 кДж/моль

Раздел 2

77. 1,84; 5,05; $80,9 \cdot 10^{-3}$ кг
78. $3,31 \cdot 10^{-3}$ кг
79. 23,31; 76,69 %
80. 0,75
81. 57,9
82. $14,82 \cdot 10^{-3}$ кг
83. 0,15 кг
84. 30,35
85. $3,55 \cdot 10^5$ Па
86. 3,31 кг
87. 81,40
88. $1,02 \cdot 10^{-3}$ кг
89. 819 К
90. 26 662 Па
91. 380 640 Па
92. $0,109 \cdot 10^{-3}$ кг
93. 0,079 м³
94. 48 %
95. 402 357 Па
96. 36479,43; 101331,75 Па
97. $7,07 \cdot 10^{-3}$ м³
98. 117 967 Па
99. $1,59 \cdot 10^{-4}$ м³
100. 34391,4; 5598,6 Па
101. $15,2 \cdot 10^{-3}$ м³
102. 60 000; 21 000; 40 875;
121 875 Па
103. 37,5 %; 62,5 %
104. $5,00 \cdot 10^4$; $1,43 \cdot 10^4$;
 $3,57 \cdot 10^4$ Па
105. 147061,00; 78432,51;
39216,25; 29412,19;
53,33; 26,67; 20 %
106. $0,62 \cdot 10^8$ м³
107. 72,24
108. $2 \cdot 10^{20}$

109. 7; $5 \cdot 10^{16}$ лет
 110. 1,55 раза
 111. 26,32; $4,37 \cdot 10^{-26}$ кг
 112. 76,10; $12,63 \cdot 10^{-26}$ кг
 113. $4,46 \cdot 10^{-3}$; 0,05; $13,88 \times 10^{-3}$; $55,56 \cdot 10^{-6}$ кмоль
 114. 12,6 кг
 115. $3,72 \cdot 10^{-5}$ м³
 116. $2,65 \cdot 10^{23}$
 118. $48,57 \cdot 10^{-6}$ м³
 119. $0,015 \cdot 10^{-5}$ м³
 120. $1,28 \cdot 10^{-10}$; $1,44 \cdot 10^{-10}$ м
 121. 2706 кг/м³
 122. 862 кг/м³; $2,37 \cdot 10^{-10}$ м
 123. $31,63 \cdot 10^5$
 124. 98,74; $16,4 \cdot 10^{-26}$ кг
 125. 44,08; 0,07; 1,59 %
 129. 12,15 г/моль
 130. 100,3 г/моль
 131. 24,25 %; $1,68 \cdot 10^{-3}$ м³
 132. 14,98; 24,92 г/моль
 133. 32,62 г/моль
 134. 9 г/моль; 27 г/моль
 135. 40,95 г/моль
 136. 104,0 г/моль
 137. 100,13 г/моль
 138. 67,80 г/моль
 139. 27,5 г/моль
 140. 32,7 г/моль
 141. 103,6 г/моль
 142. 18 г/моль; 9 г/моль
 143. 39 г/моль
 144. 45 г/моль
 145. 56,2 г/моль
 146. CuSO4 \cdot 5H2O
 147. KClO3
 148. C2H5Cl
 149. ClO2
 150. C2H4Br2
 151. C4H10
 152. C3H6O
 153. Na2SiO3
 154. SCl2O2
 155. P2O5

Раздел 3

156. $2,65 \cdot 10^{-9}$ Дж
 157. $3,44 \cdot 10^{-9}$ Дж
 158. 1,51 эВ
 159. $1,09 \cdot 10^6$ м/с
 160. $3,0 \cdot 10^4$ м/с
 161. $0,33 \cdot 10^{-6}$ м
 162. $0,24 \cdot 10^{-11}$ м
 163. $0,99 \cdot 10^{-9}$ м
 164. $4,9 \cdot 10^4$ м/с

165. $0,21 \cdot 10^{-10}$; $1,99 \cdot 10^{-10}$ м
 166. 2,85 эВ
 167. 8,27 эВ
 185. 26
 186. $1,82 \cdot 10^{18}$ Гц
 187. 20
 188. $1,77 \cdot 10^{-10}$ м
 189. 2742,8 кДж/моль
 190. 13,62 В
 191. 332,2 кДж/моль
 192. 2,22
 216. 25,468
 217. 72 %; 28 %
 218. 15,9993
 238. 14,003002
 239. 17,57 МэВ
 240. $-2,23 \cdot 10^9$ кДж
 241. $4,5 \cdot 10^9$; $6,5 \cdot 10^9$ лет
 242. 56,6 мин
 243. 21,9 лет
 244. 0,986 г
 245. 203,5 сут
 246. 14,83 %
 247. 1,3 кг
 248. $16,25 \cdot 10^{-3}$ г

Раздел 4

249. $2,28 \cdot 10^{-10}$; $1,44 \cdot 10^{-10}$ м
 250. $0,62 \cdot 10^{-10}$; $0,98 \cdot 10^{-10}$;
 $1,32 \cdot 10^{-10}$ м
 251. $1,76 \cdot 10^{-10}$ м
 252. $1,33 \cdot 10^{-10}$; $1,14 \cdot 10^{-10}$ м
 253. $0,97 \cdot 10^{-10}$; $0,91 \cdot 10^{-10}$ м
 254. $1,14 \cdot 10^{-10}$; $1,56 \cdot 10^{-10}$ м
 255. $1,52 \cdot 10^{-10}$; $1,37 \cdot 10^{-10}$ м
 256. $2,65 \cdot 10^{-10}$ м
 257. $0,98 \cdot 10^{-10}$ м
 258. $1,96 \cdot 10^{-10}$ м
 259. $-431,4$ кДж/моль
 260. 91,15 кДж/моль
 261. 347,2 кДж/моль
 262. 52,2 кДж/моль
 263. $-140,8$; $-175,1$ кДж/
 моль
 264. $11,6 \cdot 10^{-3}$ кДж
 265. $-390,9$ кДж/моль
 266. $-835,1$ кДж/моль
 279. $0,29 \cdot 10^{-29}$ Кл·м
 280. 31 : 8
 281. $0,11 \cdot 10^{-10}$ м
 282. $0,05 \cdot 10^{-29}$ Кл·м
 284. $1,31 \cdot 10^{-29}$ Кл·м
 285. $\pm 0,17$
 287. $2,6 \cdot 10^{-30}$ Кл·м
 288. $0,92 \cdot 10^{-10}$ м

Раздел 5

308. 1,25; 1,75 моль/л
 309. 0,24; 0,14; 0,76;
 0,56 моль/л
 310. 1,0 моль/л; 0,15
 311. Возрастет в 512 раз
 312. 0,036; 0,0144 моль·л⁻¹×
 × мин⁻¹
 313. 51,2·10⁻⁴; 28,8·10⁻⁴
 моль·мин⁻¹·л⁻¹
 314. Возрастет в 3,4 раза
 315. Уменьшится в 16 раз
 316. 1,45; 0,59 моль/л
 317. 0,0635 мин⁻¹
 318. 1,0 л·моль⁻¹·ч⁻¹
 319. 0,0115 мин⁻¹
 320. 0,407 моль/л
 321. 1 с 10 мин 6 с
 322. 80 %
 323. 2,65; 1,00
 324. 304,9 К
 325. 45,3 °С
 326. 2,01·10⁻³ л·моль⁻¹·с⁻¹
 327. 2,0
 328. Возрастет в 27 раз
 329. 1,5 с
 330. 2,05
 331. 2,22; 6,62·10⁻² с⁻¹
 332. 126,1 кДж/моль
 333. 96,6 кДж/моль; 5 ч
 38 мин 12 с
 334. 4,76·10⁻⁴ с⁻¹
 335. 46,7 кДж/моль
 336. 98,0 кДж/моль; 2,34×
 × 10⁻³ л·моль⁻¹·мин⁻¹
 337. 26,0 л·моль⁻¹·мин⁻¹
 338. 0,19·10⁻³ г
 339. 4,05·10¹⁵
 340. 37,2 л
 341. 121,3 л
 342. 0,59·10²⁰
 343. 5,75 кДж
 344. 15,54 кДж/моль
 345. 937,5 кг/(кг·ч)
 346. 3125 кг/(м³·ч)
 347. 1,9 м³
 349. 0,03 моль/л; 0,05 моль/л;
 2,78
 351. 1,50 моль/л; 1,59 моль/л
 352. 0,11 моль/л
 353. 0,44 моль/л; 31,8 %
 354. 5,0; 5,7 моль/л
 355. 0,04; 0,04 моль/л;
 0,32 моль/л
 356. $K_p = K_c = 0,38$

357. $K_c = 83,88$
 358. $1,75 \cdot 10^5$ Па
 359. $K_c = 0,634$; $K_p = 2,64 \times$
 $\times 10^{-2}$
 360. $1,67 \cdot 10^{-6}$
 361. 0,025
 362. 3,0 моль/л; 8,32
 363. 0,015; 0,17 моль/л
 364. $8,06 \cdot 10^{-8}$
 366. 61,50
 379. 13,04; 11,04; 4,96;
 28,96 моль/л
 380. 10,8; 1,2; 7,2 моль/л
 381. 0,093; 0,093; 0,007;
 1,267 моль/л

Раздел 6

382. 470 г
 383. 27,6 г
 384. 0,5 моль/л
 385. 0,65 г
 386. 0,73 моль/л
 387. 0,02 моль/л
 388. 0,00234 г/мл
 389. 0,008; 0,992
 390. 0,511; 0,489
 391. 43,22 %; 11,76 моль/л;
 5,88 моль/л; 7,76 моль/кг;
 0,123; 0,877
 392. 4,8 моль/л; 1,18 моль/кг;
 32,0 %; 0,31987 г/моль
 393. 40,5 %; 10,8 моль/кг;
 0,162; 0,838
 394. 49,2 г/моль; 6,25 моль/л;
 5,94 моль/кг; 0,6156 г/мл
 395. 3,93 л
 396. 19,7 л
 397. 17,5 л
 398. 0,142 л
 399. 15,25 л
 400. 309,9 л
 401. 0,14 л
 402. 23 %
 403. 0,17 л
 404. 1,2 моль/л
 405. 0,3 л
 406. 20 : 21
 407. 1 : 1
 408. 1275 кг/м³; 25,15 %
 409. 17 : 14
 410. 13,2; 4,8 л
 411. 0,36 л
 412. 0,009 л
 413. 7,15 %
 414. 0,003 л

415. 0,196 л
 416. 0,559; 25,05 л
 417. LiOH; 0,02 г
 418. 27,0 г
 419. 29,2 г; 0,15 л
 420. 0,475 л
 421. 9 г
 422. 828,8 г
 423. 6,88 %; 7,40 г
 424. 34,6 %; 52,7 г
 425. 264,7 г
 426. 132,9 г
 427. 558,7; 238,5 г
 428. 62 г
 429. 17,5 л
 430. 0,4 %
 431. $6,37 \cdot 10^5$ Па
 432. 12,87 %
 433. 0,13 %
 434. 1,09; 98,91 %
 435. 0,23; 0,27, 99,5%
 436. 5,35 кДж/моль
 437. -234 кДж
 438. 18,7 кДж
 439. 11,46 г
 440. 1,38 °C
 441. -78,44 кДж/моль
 442. -85,36 кДж/моль
 443. -11,3 кДж/моль
 444. 2,56 °C
 445. -118,7 кДж/моль
 446. -368,2 кДж
 447. -87,9 кДж/моль
 448. -8,66 кДж/моль
 450. 46,6 Дж (моль · К)
 451. 0,09 Дж/(моль · К)

Раздел 7

452. $4,54 \cdot 10^5$; $4,84 \cdot 10^5$ Па
 453. $11,35 \cdot 10^5$; $12,60 \cdot 10^5$ Па
 454. $3,12 \cdot 10^5$ Па
 455. $4,54 \cdot 10^5$ Па
 456. $12,39 \cdot 10^4$ Па
 457. 53,5 г
 458. 513,1 К
 459. 32,2
 460. 23,04 г
 461. 178,0
 462. $C_6H_{14}O_6$
 463. 1,6 г
 465. 9,3 г
 466. 0,05 моль/л
 467. 13,0 %
 468. 34,5 %; 19 : 1
 469. 1,6 моль

470. 76,0
 471. $0,51 \cdot 10^5$ Па
 472. $1,21 \cdot 10^4$ Па
 473. $0,98 \cdot 10^5$ Па
 474. 2,4 моль
 475. $2,45 \cdot 10^4$ Па
 476. 180
 477. 389,0 г; 4,0 %
 478. $0,98 \cdot 10^5$ Па
 479. 32,0
 480. 46,0
 481. 122,6
 482. 100,32 °C
 483. 256,0;
 484. 35,44 °C
 485. 92,5
 486. -0,62 °C
 487. $C_4H_{10}S_2$
 488. 152,2
 489. -0,27 °C
 490. 502,8 г
 491. -7,6 °C
 492. 1,52 °C
 493. -13,4 °C
 494. I₂
 495. -3,73 °C
 496. 392 г

Раздел 8

497. $8,47 \cdot 10^5$ Па
 498. 2,0
 499. 1,78
 500. $1,17 \cdot 10^4$ Па
 501. 1,92
 502. -6,15 °C
 503. $6,20 \cdot 10^{20}$
 504. 1,15
 505. 2,5
 506. 81 %; 78 %
 507. 76 %
 508. $2,01 \cdot 10^4$ Па
 509. 82 %
 510. 76 %
 511. 80 %
 512. $1,23 \cdot 10^4$ Па
 513. 68 %
 514. 0,01 моль/кг
 515. $5,2 \cdot 10^{-8}$
 516. 74,5 %
 517. 50 %
 518. 100,5°
 519. 80 %; $21,8 \cdot 10^5$ Па
 520. 1,7 раза
 521. $6,03 \cdot 10^{19}$
 522. 0,41 %

523. 0,44 моль/л
 524. $1,76 \cdot 10^{-5}$; $1,80 \cdot 10^{-5}$;
 $1,81 \cdot 10^{-5}$
 525. В 1000 раз
 526. $5,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л
 527. 22,6 %; $22,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л
 528. $2,21 \cdot 10^{-5}$ моль/л;
 $5,75 \cdot 10^{-4}$ г
 529. 1,33 %; $1,33 \cdot 10^{-3}$ моль/л
 530. 0,147 моль/л; 17,95 г/л
 531. $3,6 \cdot 10^{-7}$
 532. 0,072 моль/л; 7,77 г/л;
 4,46 г/л
 533. $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л
 534. $1,04 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
 $2,08 \cdot 10^{-2}$ моль/л
 535. Уменьшалось в 20 раз
 536. $1,09 \cdot 10^{-9}$ моль/л
 537. 16,05 г
 538. 0,28
 539. 0,26
 540. $3,32 \cdot 10^{-12}$
 541. $6,88 \cdot 10^{-7}$
 542. $3,86 \cdot 10^{-3}$; $8,42 \cdot 10^{-3}$;
 $7,65 \cdot 10^{-2}$
 543. $3,0 \cdot 10^{-4}$; $4,2 \cdot 10^{-6}$
 544. $1,96 \cdot 10^{-6}$; $3,19 \cdot 10^{-6}$;
 $0,79 \cdot 10^{-6}$
 545. 0,065
 546. 0,014
 547. 0,62
 548. $1,295 \cdot 10^{-3}$;
 $2,590 \cdot 10^{-3}$ моль/л
 549. $1,18 \cdot 10^{-5}$;
 $0,78 \cdot 10^{-5}$ моль/л
 550. $2,48 \cdot 10^{-7}$ моль/л
 551. $1,64 \cdot 10^{-3}$ моль/л
 552. $1,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л
 553. $2,1 \cdot 10^{-8}$
 554. $0,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л
 555. $3,03 \cdot 10^{-2}$
 556. 7,42 л
 558. $8,4 \cdot 10^{-10}$ моль/л
 563. 1 : 2400
 564. В $1,9 \cdot 10^7$ раз
 565. 10^6 моль/л
 566. $4,61 \cdot 10^{-2}$ моль/л
 567. 0,87 моль/л
 581. 9,4; 7,25; 11,7; 3; 8,6
 582. 5,15; 6,12; 3,68; 3,98;
 11,62
 583. 1) $6,31 \cdot 10^{-4}$; $0,16 \cdot 10^{-10}$
 моль/л; $4 \cdot 10^7$ раз;
 2) $0,13 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
 $7,94 \cdot 10^{-10}$ моль/л; $1,6 \times$
 $\times 10^4$ раз; 3) $1,58 \cdot 10^{-6}$
 моль/л; $0,63 \cdot 10^{-8}$ моль/л;
 250 раз; 4) $3,98 \cdot 10^{-12}$;
 моль/л; $0,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
 $6,3 \cdot 10^8$ раз; 5) $3,16 \cdot 10^{-2}$
 моль/л; $3,16 \cdot 10^{-8}$ моль/л;
 10 раз
 584. 0,90; 0,77; 0,83; 12,91;
 13,03
 585. 1,78
 586. 12,66
 587. 2,04
 588. 2,1
 589. 0,06 моль/л
 590. $6,5 \cdot 10^{-8}$ г
 591. $2 \cdot 10^{-4}$
 592. 13
 593. 9,2
 594. 3,12
 595. 11,6
 596. 19,3 л
 597. 3,09
 598. $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3,77
 599. 4,76; 2,88; $1,75 \cdot 10^{-5}$
 моль/л; $1,32 \cdot 10^3$ моль/л
 600. $0,56 \cdot 10^{-10}$ моль/л
 601. 2,75
 602. 3,76
 603. 4,06; 3,03
 604. 0,67 моль/л
 605. 3,44
 606. 0,135 моль/л
 607. 9,85; 0,56 моль/л
 617. $5,64 \cdot 10^{-11}$; $3,20 \cdot 10^{-6}$;
 $5,65 \cdot 10^{-10}$
 618. $5,75 \cdot 10^{-2}$; $1,81 \cdot 10^{-2}$;
 $5,75 \cdot 10^{-3}$; $1,81 \cdot 10^{-3}$;
 $5,75 \cdot 10^{-4}$
 619. 0,063; 10,5
 620. $1,06 \cdot 10^{-2}$
 621. 1,15; $3,2 \cdot 10^{-4}$; 0,019
 622. $0,6 \cdot 10^{-2}$; $0,4 \cdot 10^{-3}$
 моль/л; 1,0 ммоль/л
 623. 29,7 ммоль/л
 624. 10 ммоль/л; 28 °C
 625. 0,28 ммоль/л
 626. 9,6 ммоль/л
 627. 5,3 ммоль/л
 628. 0,41 г
 629. 2,4 ммоль/л; 6,7 °C
 630. 3,02 ммоль/л
 631. 0,61; 0,85 г
 632. 173,8 г
 633. 6,04 ммоль/л
 634. 3,4 ммоль/л
 635. 28,8 ммоль/л
 636. 578,6 л

Раздел 9

637. $6 \cdot 10^{-8}$ м⁻¹; 68,4 м²
638. 92,2 м²
639. $1,85 \cdot 10^{14}$; 16,0 м²
640. $0,75 \cdot 10^5$ м⁻¹; $1,04 \cdot 10^{12}$
645. Менее 0,05 л
647. Более 0,02 л
649. 0,04 л
650. Менее 0,042 л
652. 16,67 ммоль/л
654. 0,003 л
655. 80,9 моль/л; 3,86 моль/л;
0,27 моль/л
658. 0,226 моль/л; 2,486
моль/л
659. 1,48; 98 ммоль/л
660. 0,037 ммоль/л
661. 0,015 моль/л

Раздел 10

684. 1,409 В
685. 15,27 моль/л
686. 14
687. 3
688. 0,591 В
689. 0,819 В
690. $6,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л
691. 76 080 : 1
692. $3,89 \cdot 10^{50}$
693. $3,22 \cdot 10^{30}$
694. 21,82 моль/л
695. 0,81 моль/л
696. 0,08 л
697. 6; 3 моль/л
698. 1,75; 16,8 л
699. 31,61; 58,68; 158,04
700. 0,22 г
701. 0,046 л; 0,44 г
702. 1,52 г; 0,26 л

Раздел 11

703. 0
704. 2 фазы; 1
705. 40 % Cd; 60 % Bi
706. 385,4 г
707. 0,41 кг
708. 75 г
709. 1
710. 1230; 1370 °С
711. 1150; 1300 °С; 1
712. MgZn₂; 120,5 г
713. Ni₃Sb; NiSb
714. TiLa₂; 214,3 г

715. SiO₂·2PbO; SiO₂·PbO
716. 2; 1; 0; 1
717. FeSi; 20,8 кг; 4,2 кг
718. 146,3 г
719. 2; 1; 0
720. SiO₂·SrO; 1,26 кг
721. AlF₃·6NaF; 500 г
722. 760; 700 °С

Раздел 12

723. 8,33 г
724. 10,09 г
726. 0,231 В
727. 56 %
728. —0,133 В
729. —0,529 В
730. 2,46; $3,4 \cdot 10^{-3}$
733. 0,314 В; —60,6 кДж
734. 1,700 В; 1,607 В;
—328,1 кДж
736. 0,1 моль/л
737. $0,48 \cdot 10^{-29}$ моль/л
738. —146,7; —88,8 кДж
739. 68,3 %
740. 0,059 В
741. 0,794 В; —153,2 кДж
742. 0,18 моль/л; 0,8
743. 0,2 моль/л
746. 0,71 В
747. 0,065; 0,033; 0,032 В
748. 5,16 моль/л; 0,205 В
749. 0,006; 0,032 В
750. 5,00 моль/л; 1,692 В
753. 1,662 В; —962,3 кДж
757. 7,32 А; 0,05 г
758. 0,06 г; 0,04 л
759. 6,84 г; 1,3 л
760. 0,015 л; 270 Кл
761. 0,19 г; 0,06 л
762. 0,469; 0,336
763. 0,109 В
764. 1,893; 1,799; 1,609 В
765. 1,992; 0,43; 0,892 В
766. >2 В
767. 3,39 г/(А·ч)
768. 1,265; 1,479; 2,409 В
769. 16,03; 0,598 г/(А·ч)
770. $3,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л
771. 0,47 л
772. 0,6 А
773. 69,1 %; 25,2 л
774. 11,8 %
775. $0,36 \cdot 10^{-4}$ м
776. 98,7 %
777. 10,9 ч

778. 0,11 моль/л
779. 2,86 г
780. $3,4 \cdot 10^{-6}$ м
781. 94,4 %
782. 9,39 г
783. 2,44 %
784. 5,7 кг
785. 129,8 А
786. 382 А·ч

Раздел 13

808. 9,84 г
815. 0,51 г
821. 5,76 г
822. 2,13 г
823. 180,61; 262,40; 507,77
824. $7,01 \cdot 10^{-8}$ моль/л
825. $7,94 \cdot 10^{-4}$ моль/л
826. $1,25 \cdot 10^{-12}$ г
827. $9,21 \cdot 10^{-11}$ г
828. $2,33 \cdot 10^{-25}$ г; не выпадает
829. 123,4 кДж/моль
830. $86,5$ кДж/моль
831. 10^{-24}
833. $1,85 \cdot 10^{-6}$ моль/л
835. $88,2 \cdot 10^{-10}$ г

Раздел 14

841. $0,605 \cdot 10^{-5}$; $0,88 \cdot 10^{-5}$;
 $0,575 \cdot 10^{-5}$ м
842. $0,770 \cdot 10^{-5}$; $0,665 \cdot 10^{-5}$;
 $0,600 \cdot 10^{-5}$ м
844. $0,08 \cdot 10^{-10}$ м
891. —74,88 кДж/моль
892. —136,93 кДж/моль
893. —32,93 кДж/моль
894. 35800 кДж/моль
895. 26,3 г
896. 35,0; 65,0 %
897. 28,6 г
898. 210,40 г
899. 25,0; 18,1 г
900. 95,7 %
901. 3,36 л
912. 60
913. 88
917. 108,0 г
919. 17,6 г
920. —1366,94 кДж/моль
921. $1,44 \cdot 10^{-3}$
925. 1,075 кг
926. 59,30; 88,50 г
929. 23,0; 32,80 т
930. 22,68 г

931. 3,57; 8,30 г
932. 19,9 л; 24,9 г
933. 19,37 г
934. 39,28 %
935. 0,31 %
937. 106 Дж/К
940. 5,13 кДж/моль
945. 30,7 кДж/моль
946. 89,2 кДж/моль
947. 340,50 кДж/моль
953. 1500
954. 32,18 кг
955. 120 000
956. 500
957. 77,9 %
958. 4166 кг; 6950
960. 90,0 кг; 3000
961. 145,9 кг
962. 45,4 кг
963. 19,3 кг
964. 123,0 кг
965. 25,44 г; 60,95 г; 30
966. 112,5 г; 159,75 г; 5,01 кг
967. 171,2 г
968. 281,0 г; 303,0 г
969. 127,4; —128,1 г
970. 59,72 м³; 416,00 кг
971. 1,175 г; 9640
972. 50,0 г; 7,50 кг

Раздел 15

974. 6,854
975. 22,8 с
977. 11 %
978. $2,6 \cdot 10^{-9}$
980. 22,66 %
981. 23,0 %
982. 95,5 %
983. 4,28 ммоль/л
984. 7,38 г
988. 17,5 г
989. —808,97 кДж/моль
990. 0,00456 г/мл
991. 88
992. 1
993. 42,56 %
995. 65,32 кДж
996. —95,13 кДж; —88,5 кДж
997. 1515 г
998. 0,3; 0,4; 0,05 моль/л
999. 81,82 % Ca(OH)₂;
10,07 % Ca(NO₃)₂;
8,11 % Ca(NO₂)₂
1000. 6,8 А·ч
1001. 15,75 л

1002. 499,8 кг
 1004. 38,56 %
 1005. $6,46 \cdot 10^{23}$
 1006. 94,66 г
 1007. 57,17 %
 1008. 13,9 г; 19,5 мл
 1009. 78,4; 21,6 %
 1010. 9,5 кДж
 1011. 12,5 %
 1012. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 1013. 6 г; 2,56 г
 1014. 69,79
 1015. 16,0044
 1016. 0,49 моль/л
 1017. 1380,82 кДж/моль
 1018. 67,13 г; 72,96 л
 1019. 33,47 %
 1021. 5337,6 кДж
 1025. 10,98
 1026. —414,4 кДж/моль
 1027. 135,18 кДж
 1028. 60,65 %
 1031. 35,76 г
 1032. 0,017 л
 1033. 30,7 г; 25,5 л
 1036. —439,2 кДж/моль
 1037. 0,26 л
 1038. 8,5 %
 1039. 182,6 г
 1041. 560,2; 3668,0 л
 1042. 93,3; 46,66 м³
 1043. 51,8; 67,7 г
 1045. 222,0 г
 1046. 75,2 г
 1047. 0,17 моль/л
 1048. 27,5 %
 1050. 0,63 моль/л
 1055. 1674 кДж
 1056. 200 г
 1057. 620 г; 2404 мл
 1058. 12,12 г
 1060. 20,16; 12,20 л
 1061. 21,58 %
 1062. 38,65 %; 358 мл
 1063. 8 г; 47 мл
 1064. 7,67 моль/л
 1065. 3; 7,32 г
 1066. 37,1 г
 1067. 0,094 моль/л
 1068. 12,24; 289,68; 318,24 г
 1069. 267,9 л; 1,44 кг
 1070. 28,13 %; 71,8 %;
 47,6 мл
 1071. 0,07 моль/л
 1072. 370 мл; 88,75 г
 1073. 93,9 %
 1074. 1,12 л; 12,9 г
 1075. 31,5 м³; 157,6 г
 1076. 40,2 г
 1077. 0,8 %
 1078. 1,587 г; $6 \cdot 10^{18}$
 1079. 28; 71,9 %
 1080. 153,6 л
 1081. 13,6 мл; $25 \cdot 10^{-3}$ г/моль
 1082. —419,6 кДж
 1083. 0,4 моль/л; 240 мл
 1085. 12 моль/л; 43,9 %
 1086. 1,6 л; —25 % H_2SO_4 ;
 0,9 л — 60 % H_2SO_4
 1087. 32,6 %
 1090. 95,8; 4,2 %
 1094. 179,3 г
 1097. 7,65 мэВ
 1099. 14,26; 11,59 %
 1100. 987,2 кг
 1101. 6
 1102. 3,18 г
 1103. 3,59 г
 1105. 0,05 моль/л; 0,0047 г/мл
 1108. 86,35 кг
 1109. 682,4 г
 1110. 2,95 г
 1113. 14,80; 1528 °C
 1114. 2184 г
 1121. 62 %
 1124. 6,95; 20,67 г
 1125. 97,95 г
 1126. 8,0 л
 1130. 3,48
 1133. 2
 1134. 856 200 А·ч
 1135. 0,542 В
 1136. 246,25 г
 1137. 1,73 г; 12,1 л
 1138. 4,75 %
 1140. 40,2 %; 59,8 %
 1142. —348,5 кДж/моль
 1143. 48,8 мл
 1144. 95,9 %; 4,2 %
 1146. 112 мл
 1147. 160 г
 1151. 31,9 г
 1152. —1556,7 кДж/моль
 1155. 20,9 г; 2,24 л
 1158. 1,57 кг; 0,44 кг
 1161. 36,9 м³
 1162. 3,68 г
 1164. 0,02 л; 2,6 г
 1165. 31,6 г/моль; 49 г
 1167. 411 г
 1168. 612,8 г
 1169. 8,2 кДж

1170. 0,388 л
1172. 7,29 г
1173. 17 : 12
1174. 4,13; 1,03 г/моль
1176. 151,9
1177. $3,18 \cdot 10^{-3}$; $3,14 \cdot 10^{-4}$ с
1178. 54,15 г
1179. 8,4 л
1180. LaTi_4
1181. 0,86 г
1182. 83,2 г
1185. 36 мин
1186. $16,36 \cdot 10^9$ кДж
1187. 0,0125 г
1188. 137,75 г
1191. $2,44 \cdot 10^{23}$
1192. 6,18 г
1193. $\text{Tl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
1194. 2,4 г
1195. $1,74 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $5,22 \times$
 $\times 10^{-7}$ моль/л
1196. 5,7 г
1197. $\text{CeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	3
Основы математической обработки данных	4
§ 1. Классификация ошибок измерений. Точность измерений. Округление чисел. Точность вычислений	4
§ 2. Обработка результатов независимых параллельных измерений одной величины. Определение параметров линейных зависимостей методом наименьших квадратов	7
Р а з д е л 1. Энергетика химических процессов. Элементы химической термодинамики	17
§ 3. Вычисление стандартных теплот образования веществ и тепловых эффектов химических реакций	17
§ 4. Вычисления, основанные на взаимосвязи внутренней энергии и энтальпии	24
§ 5. Вычисление изменения энергии Гиббса в химических реакциях	26
§ 6. Вычисление изменения энтропии в различных процессах	30
§ 7. Применение термодинамических функций для характеристики реакционной способности веществ	33
Р а з д е л 2. Основные понятия и законы химии	37
§ 8. Основные газовые законы	37
§ 9. Газовые смеси. Закон парциальных давлений (закон Дальтона)	39
§ 10. Молярный объем газа. Вычисление абсолютных масс и размеров атомов и молекул	42
§ 11. Вычисление химических эквивалентов элементов и сложных веществ. Закон эквивалентов	44
§ 12. Вывод химических формул веществ по их количественному составу	48
Р а з д е л 3. Строение атомов элементов. Периодический закон Д. И. Менделеева. Явление радиоактивности. Ядерные превращения	50
§ 13. Строение атомов элементов	50
§ 14. Периодический закон Д. И. Менделеева	53
§ 15. Радиоактивные элементы и их распад	57
Р а з д е л 4. Химическая связь и строение молекул	63
§ 16. Основные характеристики химической связи	63
§ 17. Ковалентная и ионная связь	66
§ 18. Квантово-механическое объяснение ковалентной связи	69
Р а з д е л 5. Химическая кинетика и равновесие	74
§ 19. Зависимость скорости химической реакции от кон-	

центрации реагирующих веществ. Порядок химической реакции	74
§ 20. Зависимость скорости химической реакции от температуры. Энергия активации химической реакции	83
§ 21. Адсорбция и катализ	90
§ 22. Химическое равновесие	92
§ 23. Сдвиг химического равновесия	97
Р а з д е л 6. Коцентрация растворов. Тепловой эффект растворения	101
§ 24. Коцентрации растворов и способы их выражении	101
§ 25. Растворимость	107
§ 26. Энергетика растворения	110
Р а з д е л 7. Свойства растворов неэлектролитов	113
§ 27. Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов	113
§ 28. Давление пара разбавленных растворов неэлектролитов. Первый закон Рауля	115
§ 29. Температура замерзания и кипения растворов неэлектролитов. Второй закон Рауля	117
Р а з д е л 8. Свойства растворов электролитов	119
§ 30. Растворы сильных электролитов	119
§ 31. Растворы слабых электролитов	124
§ 32. Активная концентрация ионов сильных электролитов	127
§ 33. Произведение растворимости	129
§ 34. Молекулярно-ионные уравнения обменных реакций между растворами электролитов	133
§ 35. Ионное произведение воды. Водородный показатель	137
§ 36. Гидролиз солей	142
§ 37. Жесткость воды и методы ее устранения	146
Р а з д е л 9. Коллоидно-дисперсные системы	150
§ 38. Строение коллоидных частиц	150
§ 39. Коагуляция зелей. Порог коагуляции электролитов	152
Р а з д е л 10. Окислительно-восстановительные процессы	154
§ 40. Составление уравнений реакций окисления — восстановления	154
§ 41. Направление, ЭДС и константа окислительно-восстановительных реакций	163
§ 42. Молярные массы эквивалентов веществ в окислительно-восстановительных процессах	167
Р а з д е л 11. Сплавы и диаграммы плавкости	168
§ 43. Диаграммы плавкости металлических систем	168
§ 44. Диаграммы плавкости неметаллических систем	173
Р а з д е л 12. Электрохимические свойства металлов	176
§ 45. Ряд стандартных электродных потенциалов (напряжений) металлов. Гальванические элементы	176
§ 46. Коррозия металлов и методы защиты от нее	183
§ 47. Электролиз водных растворов и расплавов электролитов	185

Раздел 13. Комплексные соединения	190
§ 48. Строение. Номенклатура и классификация комплексных соединений	190
§ 49. Получение и свойства комплексных соединений	199
§ 50. Устойчивость комплексных соединений	204
Раздел 14. Основы органической химии. Синтетические материалы	207
§ 51. Химическая связь и строение молекул органических соединений	207
§ 52. Явление изомерии. <i>цис-</i> , <i>транс</i> -Изомерия. Конформация углеродных цепей	209
§ 53. Кислотно-основные свойства и механизмы реакций органических соединений	214
§ 54. Углеводороды и их функциональные производные	220
§ 55. Высокомолекулярные соединения	229
Раздел 15. Обзор свойств соединений <i>s</i> -, <i>p</i> -, <i>d</i> - и <i>f</i> -элементов	235
§ 56. <i>s</i> -Элементы	235
§ 57. <i>p</i> -Элементы	238
§ 58. <i>d</i> -Элементы	246
§ 59. <i>f</i> -Элементы	255
Приложения	258
Ответы	277

Учебное издание

Романцева Людмила Михайловна, Лещинская Зинаида Леонидовна,
Суханова Валерия Алексеевна

СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова. Редактор С. С. Трапезникова.
Мл. редактор С. М. Ерохина. Художественный редактор Е. Д. Косырева. Технический редактор Н. А. Битюкова. Корректор Р. К. Косинова

ИБ № 8784

Изд. № Хим-868. Сдано в набор 15.02.90. Подп. в печать 18.05.90.
Формат 84×108^{1/82}. Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная.
Печать высокая. Объем 15,12 усл. печ. л. + форзац 0,21 усл. печ. л.
15,33 усл. кр.-отт. 16,87 уч.-изд. л. + форзац 0,36 уч.-изд. л. Тираж
82000 экз. Заказ 664. Цена 90 коп.

Издательство «Высшая школа»,
101430, Москва, ГСП-4, Неглиная ул., д. 29/14

Отпечатано с матриц ордена Октябрьской Революции и ордена
Трудового Красного Знамени МПО «Первая Образцовая типография»
Государственного комитета СССР по печати. 113054, Москва,
Валовая, 28 во Владимирской типографии Госкомпечати СССР,
/ 600000, Владимир, Октябрьский проспект, д. 7