Министерство образования Российской Федерации
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет заочного обучения

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по дисциплине

« Х И М И Я »

Специальности Геоэкология
Метеорология
Гидрология
Океанология

Подлежит возврату
на факультет заочного обучения

РГГМУ

Санкт-Петербург
2003

Одобрено методическими комиссиями всех факультетов РГГМУ

УДК 551.510.41

Методические указания по дисциплине «Химия». СПб.: изд. РГГМУ, 2003. – 44 с.

Даются указания по изучению разделов дисциплины и выполнению контрольной работы, приведена рекомендованная литература.

Составитель: Чудинова Ю.А., доц. РГГМУ

Ответственный редактор: Скакальский Б.Г., проф. РГГМУ

© Российский государственный гидрометеорологический университет (РГГМУ), 2002
© Чудинова Ю.А., 2002

2. ТАБЛИЦА ВАРИАНТОВ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Студент выполняет вариант контрольного задания, обозначенный последней цифрой номера студенческого билета (шифра). Например, номер студенческого билета 00–047, ему соответствует вариант №7.

Таблица вариантов контрольных задач

Вариант	Номера задач										
1	11	21	31	41	51	61	71	81	91	101	111
2	12	22	32	42	52	62	72	82	92	102	112
3	13	23	33	43	53	63	73	83	93	103	113
4	14	24	34	44	54	64	74	84	94	104	114
5	15	25	35	45	55	65	75	85	95	105	115
6	16	26	36	46	56	66	76	86	96	106	116
7	17	27	37	47	57	67	77	87	97	107	117
8	18	28	38	48	58	68	78	88	98	108	118
9	19	29	39	49	59	69	79	89	99	109	119
10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120

УКАЗАНИЯ ПО РАЗДЕЛАМ

3. Введение

3.1. Основные понятия и законы химии

Химический элемент определяется как вид атомов, характеризующихся определенной совокупностью свойств. Простое вещество состоит из атомов или молекул одного и того же элемента. При соединении атомов различных элементов образуется **сложное вещество** (химическое соединение).

Закон постоянства состава Соотношения между массами элементов, входящих в состав соединения, постоянны и не зависят от способа получения этого соединения.

Закон Авогадро В равных объемах любых газов, взятых при одинаковых температуре и давлении, содержится одно и то же число молекул. 1/12 часть изотопа ^{12}C называется **атомной единицей массы** (а.е.м.). Относительная атомная масса элемента рассчитывается как отношение массы атома элемента к 1/12 (а.е.м.) части массы атома ^{12}C.

Моль – количество вещества, содержащее столько атомов, молекул, ионов, электронов или других структурных единиц, сколько

содержится атомов в 12 г. изотопа ^{12}C. Применяя понятие «моль», следует конкретно указывать, что имеется в виду. Например, моль атомов O, моль молекул O_2. В одном моле содержится $6{,}02\ 10^{23}$ моль$^{-1}$ структурных единиц (постоянная Авогадро). Масса 1 моля вещества называют мольной (молярной) массой вещества (M). M = m/n (г/моль).

Из закона Авогадро и определения понятия «моль вещества» следует, что при определенных температуре и давлении 1 моль любого газообразного вещества занимает один и тот же объем. При нормальных условиях (н.у.), т.е. при P = 101,325 кПа (или 760 мм р.ст.) и $T=273\ K$ 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л.

Пример 1. Рассчитайте число молей, соответствующих 56 г N_2. Сколько молекул содержится в этом количестве азота?

Решение. Молекулярная масса *(Mr)* азота N_2 равна 28 а.е.м. Масса 1 моля N_2 (M) равна

28г. Число молей азота можно найти как отношение массы к молярной массе, т.е.

$n = m/M = 56/28 = 2$ (моль).

Один моль любого вещества содержит $6{,}02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц, следовательно, в 2 молях содержится $N = 2 \cdot 6{,}02\ 10^{23} = 12{,}04\ 10^{23}$ молекул азота.

Пример 2. Вычислите массу 1 л хлора и объем 1 г хлора (при н.у.). Сколько молекул Cl_2 содержится в 1 л этого газа (при н.у.) ?

Решение. Молярная масса хлора равна 71 г/моль. При н.у. 1 моль молекулярного Cl_2 занимает объем 22,4 л. Отсюда:

а) 22,4 л Cl_2 имеют массу – 71 г
1 л Cl_2 имеет массу – x г. x = 71/22,4=3,17 (г);

б) 71 г Cl_2 занимает объем – 22,4 л.
1г Cl_2 занимает объем – x л. x = 22,4/71 = 0,32 л;

в) 22,4 л содержат при н.у – $6{,}02\ 10^{23}$ молекул
1 л содержит при н.у. – x молекул. x = $6{,}02\ 10^{23}$ / 22,4 = $0{,}28\ 10^{23}$ молекул.

Литература:

[1], гл.1; [2], гл.2.

3.2. Эквивалент. Эквивалент простого и сложного и вещества. Закон эквивалентов

Из закона постоянства состава следует: элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных соотношениях. Поэтому в химию были введены понятия эквивалента и молярной массы эквивалента.

Эквивалент (Э) вещества показывает, какое его количество в молях соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. Например, в H_2O эквивалент кислорода равен ½ моля, а в CH_4 – эквивалент углерода равен ¼ моля.

Молярная масса эквивалента вещества (Мэ) – это масса 1 моля эквивалента этого вещества (г/моль). $Мэ = Э * M$. Молярные массы эквивалентов простых и сложных веществ зависят от стехиометрии реакций, в которых участвуют эти вещества.

Нахождение эквивалента и молярных масс эквивалентов (Мэ) сложных веществ:

1. Кислоты (общая формула кислот $\mathbf{H_nA}$)

$Э_{кислота} = 1$ / Число ионов H^+, замещенных в реакции (моль).

$Мэ = M / n_{H+} = Э_{кислота} * M_{кислота}$.

2. Гидроксиды (общая формула $\mathbf{Me(OH)_n}$)

$Э_{гидроксид} = 1$ / Число ионов OH^-, замещенных в реакции (моль).

$Мэ = M / n_{OH^-} = Э_{гидроксид} * M_{гидроксид}$.

3. Соли (общая формула $\mathbf{Me_mA_n}$)

$Э_{соль} = 1$ / Число атомов Me*Валентность Me (моль).

$Мэ = M / n_{Me} * B_{Me} = Э_{соль} * M_{соль}$.

4. Окислители (окислитель + ne = восстановитель)

$Э_{окис-ль} = 1$/ Число принятых электронов (моль).

$Мэ = M / ne = Э_{окис-ль} * M_{окис-ль}$.

5. Восстановители (восстановитель – ne = окислитель)

$Э_{восст-ль} = 1$ / Число отданных электронов (моль).

$Мэ = M / ne = Э_{восст-ль.} * M_{восст-ль.}$

6. Элементы в химических соединениях

$Э_{элемент} = 1$ / Валентность элемента в соединении (моль).

$Мэ = A / B = Э_{элемент} * M_{элемент}$.

$n_м$ – это число молей вещества, которое содержится в известной массе (m) этого вещества: $n_м = m / M$ (моль). $n_,$ – это число мо-

лей эквивалентов вещества, которое содержится в известной массе (*m*) этого вещества:

$$n_э = m / Mэ \text{ или } n_э = m / Э * M, \text{ или } n_м = n / Э.$$

Закон эквивалентов. Вещества, реагирующие между собой в химических реакциях, расходуются в строго эквивалентных соотношениях, т. е. массы реагирующих веществ прямо пропорциональны молярным массам эквивалентов этих веществ.

Закон эквивалентов для реакции $A + B = C + D$ можно записать в виде:

$$n_э(A) = n_э(B \text{ или } m(A) / m(B) = Mэ\ (A) / Mэ\ (B).$$

Если одно из реагирующих веществ находится в газообразном состоянии (например, В), то закон эквивалентов записывается в виде:

$m(A)/ V(B) = Mэ(A) / Vэ(B)$, *где* $V(B)$, $Vэ(B)$ – объем израсходованного в реакции газа (В) и эквивалентный объем этого газа. Для всех газов справедливо выражение:

$Vэ(B) = Э_{газа} * 22,4$.(л). Для газообразного молекулярного кислорода O_2 эквивалент (Э) равен ¼ моля, значит $Vэ\ (O_2) = 1/4 * 22,4 = 5,6$ л.

Пример 3. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла и его атомную массу (*A*), если 1,215 г его вытесняют из серной кислоты 1,12 л водорода (н.у.). Валентность металла в соединении равна 2.

Решение. По условию задачи металл вытесняет из H_2SO_4 1,12 л H_2, что составляет: 1,12/22,4 = 0,05(моль). Масса 0,05 моля H_2 составляет 0,1 г, эквивалент H_2 равен ½ , молярный объем эквивалента водорода равен ½ * 22,4= 11,2 л/ моль. Используя закон эквивалентов, рассчитаем молярную массу эквивалента металла:
1,215 / *Мэ*(Me) = 1.12 / 11.2 . Отсюда *Мэ*(Me) = 12.16 г/моль. Молярная масса эквивалента связана с атомной массой соотношением: $Мэ_{Элемент} = A$ / Валентность. Отсюда очевидно, что $A = 12,15 * 2 = 24,30$ (г/моль). В ПСЭ находим, что это — металл Mg .

Пример 4. Вычислите молярную массу эквивалента гидроксида меди (2) в реакциях:
а) $Cu(OH)_2 + HCl = CuOHCl + H_2O$, **б**) $Cu(OH)_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O$.

Решение. Для нахождения *Мэ*($Cu(OH)_2$) воспользуемся выражением:

$$Mэ = M / n_{OH^-} = Э_{\text{гидроксида}} * M_{\text{гидроксида}}$$

В реакции **а**) только одна группа OH^- гидроксида замещена на ион Cl^-, поэтому Э=1, в реакции **б**) две группы OH^- гидроксида замещены на ион SO_4^{2-}, поэтому Э=1/2.Отсюда: **а**) Мэ($Cu(OH)_2$)= 1*97,54 = 97.54 г/моль; **б**)Мэ($Cu(OH)_2$) = ½ * 97,54 = 48.77 г/моль.

Литература:

[I], гл.1: [2] гл.1.

Вопросы для самопроверки

1. Почему масса моля и эквивалента измеряются в одинаковых единицах г/моль?
2. Назовите три кислоты, которые в реакциях обмена имеют эквивалент равный 1?
3. Одинаковый ли объем занимают при н.у. 1 моль и 1 эквивалент O_2 ?

4. Строение атома и структура Периодической системы элементов

Атом – наименьшая частица химического элемента. Атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. В ядро атомов всех элементов (за исключением ^1H) входят протоны и нейтроны. **Протон** (p^+) – элементарная частица с единичным положительным зарядом и массой покоя 1,00728. Число протонов в ядре определяет заряд ядра и принадлежность атома к данному химическому элементу. **Нейтрон** (n°)–элементарная частица, не обладающая зарядом, с массой покоя 1,00867. Сумма протонов и нейтронов называется **массовым числом атома** (ядра). Атомы, обладающие одинаковым зарядом ядра, но разным числом нейтронов, называются **изотопами** данного химического элемента. **Электрон** (e) – элементарная частица с единичным отрицательным зарядом.

При всех химических процессах ядра атомов элементов не изменяются. Энергия химических превращений связана только с энергией электронов.

Околоядерное пространство, где с наибольшей вероятностью может находиться электрон, называется **атомной орбиталью** (АО). Она характеризуется тремя координатами-**квантовыми числами,** определяющими размер (n), форму (l) и ориентацию (m) АО в пространстве.

Главное квантовое число (n) определяет энергетический уровень электрона в атоме. Для электронов в невозбужденных атомах n принимает значения от 1 до 7 (соответственно номеру периода в

ПСЭ). Совокупность электронов с одинаковым значением n – определяет **электронный слой**.

Орбитальное квантовое число (l) указывает на различие энергий связи электронов в пределах одного энергетического уровня, определяет форму электронного облака и принимает целочисленные значения от 0 до ($n - 1$). Например, для $n = 1 - l = 0$; для $n = 2 - l = 0, 1$; для $n = 3 - l = 0, 1, 2$, для $n = 4 - l = 0,1,2,3$.. Электроны данного энергетического уровня группируются в подуровни; число подуровней на каждом уровне равно n. Больше четырех подуровней не заполняется, т.к. для описания электронов в атомах всех известных элементов достаточно значений $l = 0,1,2,3$. Орбитали с $l = 0,1,2,3$ называют s-, p-, d-, f-орбиталями, соответственно, а электроны, занимающие эти орбитали, называются – s-, p-, d-, f-электронами.

Магнитное квантовое число – m характеризует магнитный момент и пространственное расположение электронного облака. Число возможных значений m при заданном l равно $2*(l + 1)$, при этом m изменяется от $- l$ до $+ l$. Так при $l = 2$ *магнитное квантовое число* имеет пять значений: –2, –1, 0, 1, 2.

Спиновое квантовое число — s характеризует движение электрона вокруг своей оси и имеет всего два значения: +1/2 и –1/2.

Распределение электронов в атомах по атомным орбиталям определяется принципом Паули, принципом наименьшей энергии и правилом Хунда.

Принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов, имеющих одинаковый набор всех четырех квантовых чисел. Отсюда, максимальное число электронов на уровне $N = 2n^2$. Так как каждая атомная орбиталь описывается лишь тремя квантовыми числами (n, l, m), то на орбитали может находиться не более двух электронов с противоположными спинами.

Принцип наименьшей энергии. Последовательность размещения электронов по атомным орбиталям в невозбужденном атоме должна отвечать наибольшей связи их с ядром, т.е. электрон должен обладать наименьшей энергией. Поэтому сначала заполняются те подуровни, для которых сумма значений $n + l$ является меньшей; если суммы значений $n+l$ равны, то сначала идет заполнение подуровня с меньшим значением n.

Шкала энергий:

$1s^2<2s^2<2p^6<3s^2<3p^6<4s^2<3d^{10}<4p^6<5s^2<4d^{10}<5p^6<$

$<6s^2<5d^1<4f^{14}<5d^{2-10}<6p^6<7s^2<6d^1<5f^{14}<6d^{2-10}<7p^6$,

где s, p, d, f – энергетические подуровни, цифра впереди букв означает номер энергетического уровня, на котором находятся электроны; индекс наверху справа показывает максимальное число электронов на подуровне. Из шкалы энергий видно, что после 3p-подуровня ($n+l$ = 3+1 = 4) заполняется 4s-подуровень ($n+l$ = 4+0 = 4), затем 3d-подуровень ($n+l$ = 3+2 = 5), 4p-подуровень ($n+l$ =4+1 = 5) и 5s-подуровень ($n+l$ = 5+0 = 5).

Правило Хунда. Орбитали в пределах данного подуровня заполняются так, чтобы суммарное спиновое число электронов на подуровне было максимально. Суммарный спин спаренных электронов равен нулю (–1/2+1/2=0).

Энергетическое состояние электрона графически представляют в виде квантовых ячеек. Для s-электронов (l=0) отводится одна ячейка, где может быть один (m =1/2)] или два электрона (s = +1/2 и s = –1/2), для p -электронов отводится три ячейки, где может быть от 1 до 6 электронов; для d-электронов (l=2) отводится пять ячеек, где может быть от 1 до 10 электронов; для f-электронов (l=3) отводится семь ячеек, где может быть от 1 до 14 электронов.

Строение электронных оболочек атомов тесно связано с ПСЭ Д.И. Менделеева. Если провести вертикальную черту в шкале энергий перед каждым значением главного квантового числа n, то получим максимальную емкость энергетического уровня и элементов в периоде. Так при **n=*1*** (I период)–емкость 2 элемента, ***n*=2** (II период) – емкость 8 элементов; ***n*=3** (III период) – 8 элементов; ***n*=4** (IV период) – 18 элементов; ***n*=5** (V период)–18 элементов; ***n*=6** (VI период) – 32 элемента, ***n*=7** (VII период) – 32 элемента.

В зависимости от того, на какой энергетический подуровень в атоме поступает последний электрон, все химические элементы делятся на **s-**, **p-**, **d-**, **f**-элементы. Их положение в ПСЭ определяет структуру периодической системы:

s-элементы I, II группы, главные подгруппа – (ns^1, ns^2) (H_2, He);

p-элементы III – VIII группы, главные подгруппа (ns^2np^6);

d-элементы I – VIII группы, побочные подгруппы [$ns^2(n-1)d^{1-10}$];

f-элементы III группа, – лантаноиды и актиноиды [$ns^2(n-1)d^1(n-2)f^{1-14}$].

Валентные электроны у s- и p- элементов находятся на внешнем энергетическом уровне, у d-элементов-на s-подуровне внешнего энергетического уровня (ns^2) и предвнешнего $(n-1)d^{1-10}$ незавершенного подуровня.

Свойства элементов тесно связаны со строением их атомов. «Периодическая повторяемость свойств элементов обусловлена периодическим повторением электронных оболочек атомов» – это современная формулировка **периодического закона.** Созданная Менделеевым периодическая система элементов является графическим выражением периодического закона. Атомы элементов в одной подгруппе данной группы имеют одинаковую электронную конфигурацию.

номер периода I II III IV V VI VII VIII

валентные электроны ns^1 ns^2 ns^2np^1 ns^2p^2 ns^2np^3 ns^2np^4 ns^2p^5 ns^2np^6

семейство s-элементы p-элементы

Химические свойства элемента зависят от способности его атома терять ($A^\circ - e = A^+$) или обретать ($A^\circ + e = A^-$) электроны, превращаясь в положительно или отрицательно заряженные ионы. Эти процессы количественно оценивается через энергию ионизации атома и энергию сродства атома к электрону.

Энергия ионизации J – энергия, необходимая для отрыва электрона от нейтрального атома в его нормальном состоянии. Энергия ионизации является мерой металлических свойств элемента (в первом приближении и восстановительных свойств). Чем меньше значения **J,** тем легче отрывается электрон внешнего уровня, тем больше металлических свойств у элемента.

Энергия сродства к электрону U – энергия процесса присоединения электрона к нейтральному атому в нормальном состоянии. Величина энергии сродства к электрону является мерой проявления элементом неметаллических (косвенно окислительных свойств).

Электроотрицательность (ЭО) – есть полусумма энергий сродства к электрону и ионизации, т. е. ЭО = 0.5(J+U). **ЭО** позволяет дать наиболее полную характеристику способности элемента проявлять металлические или неметаллические свойства.

Относительная электроотрицательность ОЭО – получается отношением **ЭО** элемента к **ЭО** атома фтора, для которого значение **ОЭО** принято равным 4. Величина **ОЭО** позволяет оценить способность атома элемента к оттягиванию на себя электронной плотности атомов других элементов. В ПСЭ Д.И.Менделеева в пределах глав-

ных подгрупп (s-,p-элементы) **сверху вниз** значения **ОЭО** уменьшаются, следовательно, в главных подгруппах сверху вниз увеличиваются металлические и восстановительные свойства элементов, основные свойства их гидроксидов.

В периодах ПСЭ **слева направо** значения **ОЭО** увеличиваются, следовательно, здесь постепенно ослабляются металлические и нарастают окислительные свойства. Самый активный неметалл F, он же наиболее сильный окислитель. Самые активные металлы Fr, Cs, Rb являются наиболее сильными восстановителями, а их гидроксиды – самыми сильными основаниями.

Номер группы ПСЭ, в которой стоит элемент, показывает высшую степень окисления его атома в химических соединениях, его высшую валентность. Исключение составляют кислород, фтор (p - семейство); медь, серебро, золото и некоторые другие элементы d-семейства могут проявлять в соединениях валентность большую, чем номер группы.

Форма и свойства соединений данного элемента зависят от степени окисления его атомов. Если элемент проявляет переменную степень окисления и образует несколько оксидов и гидроксидов, то с ее увеличением их свойства меняются от основных через амфотерные к кислотным. Например, Mn образует четыре оксида: MnO, Mn_2O_3, MnO_3, Mn_2O_7. Первые два обладают основными свойствами $Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_3$; MnO_2 – амфотерен ($MnO(OH)_2$, H_3MnO_3); Mn_2O_7 является ангидридом марганцевой кислоты ($HMnO_4$).

Пример 5. Исходя из положения элементов в ПСЭ составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется химический характер этих соединений при переходе от натрия к хлору?

Решение. Используя представления о строении атома, структуре ПСЭ и зависимости химических свойств элементов от положения их в ПСЭ, химических свойства элементов III периода можно проследить по представленной ниже таблице.

Таблица химических свойств элементов III периода

Характеристики	Номер группы						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Элемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Валентные электроны	$3s^1$	$3s^2$	$3s^23p^1$	$3s^23p^2$	$3s^23p^3$	$3s^23p^4$	$3s^23p^5$
Формула оксида	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
Формула гидроксида	NaOH	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	H_2SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$
Характер гидроксида	основной	основной	амфотер.	кислый	кислый	кислый	кислый

Литература:

[1], гл. 3; [2], гл. 14.

Вопросы для самопроверки

1. Определите физический смысл квантовых чисел.
2. Какие квантовые числа определяют положение элемента в ПСЭ (период, группу, подгруппу)?
3. Как изменяются химические свойства элементов в периодах и группах ПСЭ с увеличением порядкового номера?
4. В каких единицах измеряются: потенциал ионизации, энергия сродства к электрону, электроотрицательность, относительная электроотрицательность?

5. Основы химической термодинамики

Химические реакции протекают с выделением или поглощением энергии в виде тепла. Тепловой эффект зависит от природы исходных веществ и продуктов реакции, их агрегатного состояния и температуры.

Термодинамика – наука о превращении одних форм энергии в другие на основе закона сохранения энергии. Химическая термодинамика устанавливает направление самопроизвольного протекания химических реакций при определенных условиях, используя изменения термодинамических функций состояния системы: внутренней энергии вещества (системы) U, **энтальпии** H, **энтропии** S, **свободной энергии Гиббса** G. Функции состояния системы – это термодинамические характеристики, изменение которых при протекании реакции не зависит от пути перехода химической системы из начального состояния в конечное. Начальное и конечное состояние системы описывается параметрами системы, такими как давление P.

температура T, объем V, концентрация компонентов, их агрегатное состояние. В термодинамике тепловой эффект реакции, измеренный при постоянной температуре и давлении, называют энтальпией реакции и выражают в джоулях (Дж) и килоджоулях (кДж). Реакции, идущие с выделением тепла, называются экзотермическими и для них $\Delta H_{хр}<0$. Реакции, идущие с поглощением тепла, называются **эндотермическими** и для них $\Delta H_{хр}>0$.

Стандартная теплота образования ($\Delta H°_{298}$) – количество теплоты, которое выделяется при образовании 1 моля соединения из простых веществ при стандартных условиях. Теплоты образования простых веществ (H_2, O_2, Cl_2) условно приняты равными нулю. В качестве стандартных условий выбраны $T = 298$ К и $P = 101{,}852$ кПа (1 атм). Энтальпия образования зависит от агрегатного состояния вещества (газ, жидкость, кристалл), а ее значение характеризует стремление системы (вещества) к упорядочению. Например,
$\Delta H°_{298}(H_2O_{пар}) = -241{,}8$ кДж/моль, $\Delta H°_{298}(H_2O_{жид}) = -285{,}8$ кДж/моль.

В основе всех термодинамических расчетов лежит **закон Гесса** (1840 г): тепловой эффект реакции зависит только от природы и физического состояния исходных и конечных веществ, но не зависит от пути перехода. Для термодинамических расчетов обычно используют **следствие из закона Гесса:** тепловой эффект химической реакции ($\Delta H_{хр}$) равен сумме теплоты образования ($\Delta H°_{298прод}$) продуктов реакции за вычетом суммы теплоты образования исходных веществ ($\Delta H°_{298исх.}$) с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции:
$\Delta H_{х\ р} = \Sigma\Delta H_{прод} - \Sigma\Delta H_{исх.}$, для стандартных условий $\Delta H°_{298\ хр} = \Sigma\Delta H°_{298прод} - \Sigma\ \Delta H°_{298исх.}$

Энтропия (S) как функция состояния связана с числом равновероятных микроскопических состояний (W), которыми можно реализовать данное макросостояние системы, и выражается уравнением: $S = k \lg W$, где k – коэффициент пропорциональности. Наименьшую энтропию имеют правильно построенные кристаллы. Возрастает энтропия для одного и того же вещества при переходе из кристаллического состояния в жидкое, но особенно при переходе от жидкого в газообразное. Энтропия определяет системы к беспорядку и является мерой неупорядоченности системы. Изменения энтропии при протекании химических процессов рассчитываются по уравнению:

$$\Delta S_{хр} = \Sigma S_{прод} - \Sigma S_{исх} \text{ или}$$

при стандартных условиях: $\Delta S°_{298хр} = \Sigma S°_{298прод} - \Sigma S°_{298исх}$.

Для выяснения возможности **самопроизвольного** протекания химической реакции в ту или другую сторону необходимо учитывать две составляющие **движущей силы реакции**: стремление к порядку ($\Delta H°_{298хр}$) и стремление к беспорядку ($\Delta S_{298хр}$) при постоянных давлении и температуре. Общая движущая сила химической реакции определяется изменением энергии Гиббса (изобарно-изотермический потенциал):

$$\Delta G°_{хр} = \Delta H_{хр} - T\Delta S_{хр}.$$

Свободная энергия Гиббса $\Delta G°$ также является функцией состояния системы и расчет изменения ее в химической реакции подчиняется следствию из закона Гесса. По изменению $\Delta G°$ можно сделать следующие выводы:

– самопроизвольно протекают процессы, если: $\Delta G_{хр} = \Delta H_{хр} - T\Delta S_{хр} < 0$;

– реакция самопроизвольно не пойдет, если $\Delta G_{хр} = \Delta H_{хр} - T\Delta S_{хр} > 0$;

– при состоянии равновесия в системе: $\Delta G_{хр} = 0$, а $\Delta H_{хр} = T\Delta S_{хр}$.

Пример 6. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий веществ вычислите $\Delta G°_{298\ хр}$ реакции. Возможна ли эта реакция? Чем можно объяснить, что $\Delta S_{хр} < 0$? $NH_3(г) + HCl(г) = NH_4Cl(к)$

Решение. Рассчитаем изменение $\Delta H°_{298хр}$, $\Delta S°_{298хр}$, $\Delta G°_{298хр}$ по закону Гесса:

$\Delta H°_{298хр} = \Sigma\Delta H°_{298}(прод) - \Sigma H°_{298}(исх.) = -315{,}39 - (-46{,}19) - (-92{,}31) = -176{,}89$ (кДж).

$\Delta S°_{298хр} = \Sigma S°_{298}(прод) - \Sigma S°_{298}(исх) = 94{,}5 - 192{,}5 - 186{,}68 = -284{,}68$ (Дж/ К).

$\Delta G°_{298хр} = \Delta H°_{298хр} - T\Delta S°_{298хр} = -176{,}89 - 298 \cdot (-0{,}28468) = -92{,}08$ (кДж).

Значения $\Delta H°_{298}$ и $S°_{298}$ берем из таблицы стандартных теплот образования веществ и абсолютных энтропий образования веществ. Расчеты показали, что изменение $\Delta G°_{298хр} < 0$, следовательно, при стандартных условиях эта реакция будет протекать самопроизвольно. Энтропия в процессе реакции уменьшается ($\Delta S°_{298хр} < 0$), так как из двух молей газообразных веществ (NH_3(г) и HCl(г)), получается 1 моль кристаллического вещества (NH_4Cl).

Таблица стандартных энтальпий образования, абсолютных энтропий образования и стандартных энергий образования Гиббса некоторых веществ

Вещество	ΔH°_{298}, кДж/моль	S°_{298}, Дж/моль	ΔG°_{298}, кДж/моль
CH_4	–747,85	186,19	–50,79
CO_2	–393,51	213,6	–394,38
CO	–110,52	197,4	–132,27
C_2H_4	52,28	219,45	68,12
H_2O газ	–241,83	188,74	–228,8
H_2O жид.	–285,84	69,96	–237,5
$CaCO_3$ кр.	–1206,0	92,9	–1128,8
CaO кр.	–635,1 39,7	39,7	–604,2
NH_3 газ	–46,19 195,2	195,2	16,64
HCl газ	–92,31 186,7	186,7	–95,27
NH_4Cl кр	–315,39 4,56	94,56	–343,64
C графит	0 5,74	5,74	0
NO	90,37 210,62	210,62	86,69
NO_2	33,5 240,45	240,45	51,84
H_2	0 130,6	130,6	0
O_2	0 205,03	205,03	0
C_2H_2	226,8	200,82	209,82

Литература:

[1], гл.6; [2], гл.8.

Вопросы для самопроверки

1. Что понимают под стандартными условиями протекания химической реакции?
2. Какие реакции в химической термодинамики называются самопроизвольными?
3. Что понимают под стандартной теплотой образования химического соединения?

6. Химическая кинетика

Химическая кинетика – учение о скорости химических превращений. Скорость химической реакции показывает изменение молярной концентрации (моль/л) реагирующих веществ в единицу времени, т.е. $V_{хр} = \Delta C_м / \Delta t$, где $\Delta C_м$ – изменение концентрации вещества за промежуток времени Δt (средняя скорость). Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и действия катализатора. Следует различать реакции, протекающие в **гомогенной** системе (однофазной) и **гетерогенной** (состоящей из нескольких фаз). В гомогенной системе реакция идет во всем объеме системы, в гетерогенной – только на поверхности раздела фаз.

Закон действующих масс (ЗДМ): скорость реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ. Для гомогенной реакции 2A + B = C скорость равна: $\mathbf{V_{хр}=k*[A]^2[B]}$, где k – коэффициент пропорциональности называемый константой скорости при данной температуре. По своему смыслу **k** определяет скорость химической реакции, когда произведение концентраций реагирующих веществ равно единице. [A], [B]– молярная концентрация реагирующих веществ (моль/л). Концентрация вещества, находящегося в твердой фазе, представляет собой постоянную величину и поэтому входит в константу скорости.

Зависимость скорости реакции от температуры выражается **правилом Вант-Гоффа**:

$\mathbf{V_2= V_{1*} \gamma^{(T(2) - T(1)) /10}}$, где – V_1 и V_2 – скорости реакции при T(1) и T(2) соответственно,

γ – температурный коэффициент, который показывает, во сколько раз изменится скорость реакции при изменении температуры реакции на 10°, т.е. когда $T(2) - T(1) = 10^o$.

Литература:

[1], гл.6; [2], гл.10.

Вопросы для самопроверки

1. От каких факторов зависит скорость химической реакции?
2. Как влияет температура на скорость химической реакции?

7. Химическое равновесие

Большинство химических реакций обратимо, т.е. может протекать как в прямом, так и в обратном направлении. За время прохождения реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, а концентрации конечных – увеличиваются. По ЗДМ очевидно, что скорость прямой реакции уменьшается, а обратной – увеличивается. Когда скорости прямой и обратной реакции становятся одинаковыми, наступает состояние химического равновесия. Рассмотрим это состояние на примере **гомогенной** реакции aA + $в$B ⇔ cC + dD. При равновесии $\boldsymbol{V_{пр} = V_{об}}$. или по ЗДМ можно записать: $k_{пр}[A]^a*[B]^b = k_{об*}[C]^c\ [D]^d$. Если вынести константы скорости в одну сторону уравнения, а концентрации веществ – в другую, то получим **выражение для константы равновесия**:

$$K_{рав} = k_{пр} / k_{об} = [C]^c_{рав} * [D]^d_{рав} / [A]^a_{рав} * [B]^b_{рав}.$$

По своему физическому смыслу $K_{рав}$ определяет степень необратимости химической реакции. Чем больше $K_{рав}$, тем более необратим процесс. $K_{рав}$ **не зависит** от концентраций веществ, **зависит** от температуры, а ее численное значение, при прочих равных условиях, **определяется** природой реагирующих веществ.

Состояние химического равновесия динамическое, т.е. система пребывает в нем, пока не изменятся внешние условия. Если на систему повлиять извне, например, изменить *T, P* или концентрации веществ, то равновесие смещается в сторону прямой или обратной реакции. Направление смещения равновесия реакции указывается принципом Ле Шателье: **если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать какое либо воздействие, то равновесие сместится в таком направлении, что ослабит воздействие.**

Пример 7. Реакция $N_2+3H_2 = 2NH_3$ обратима. При некоторой температуре равновесие в этой системе установилось при следующих концентрациях участвующих веществ: $[N_2]_{рав}$ = 0,01моль/л, $[H_2]_{рав}$ = 2.0 моль/л, $[NH_3]_{рав}$ = 0,4 моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации азота и водорода.

Решение. Реакция получения аммиака из азота и водорода является гомогенной, поэтому выражение для $K_{рав}$ реакции записывается как: $K_{рав} = [NH_3]^2_{рав} / [H_2]^3_{рав} * [N_2]_{рав}$. Подставим в это выражение значения равновесных концентраций веществ и получим:

$$K_{рав} = 0{,}4^2 / 2^3 * 0{,}01 = 2.$$

Согласно уравнению реакции, из 1 моля N_2 и 3 молей H_2 получается 2 моля NH_3. Следовательно, на образование 0,4 молей NH_3 израсходовано 0,2 моля N_2 и 0,6 молей H_2. Отсюда находим исходные концентрации:

$$[N_2]_{нач} = [N_2]_{рав} + [N_2]_{израсх} = 0{,}01 + 0{,}2 = 0{,}21 \text{ моль/л}$$
$$[H_2]_{нач} = [H_2]_{рав} + [H_2]_{израсх} = 2 + 0{,}6 = 2{,}6 \text{ моль/л}.$$

Пример 8. В каком направлении произойдет смещение равновесия при повышении температуры и давления систем?

а) $2CO(г) = CO_2(г) + C(кр)$ $\Delta H^\circ_{хр} = -171$кДж (экзотер.)

б) $2SO_3(г) = 2SO_2(г) + 0_2(г)$ $\Delta H^\circ_{хр} = 192$ кДж (эндотер.)

Составьте выражения для констант равновесия данных систем.

Решение. Реакция а) является гетерогенной и экзотермической $\Delta H^\circ_{хр} < 0$. Выражение для скорости прямой и обратной реакции и

$K_{рав}$ записывается в соответствии с ЗДМ:

$$V_{пр} = k_{пр}[CO]^2, V_{об} = k_{об}[CO_2$$

$$K_{рав} = [CO_2]_{рав} / [CO_2]^2_{рав}.$$

В соответствии с принципом Ле Шателье, при повышении температуры смещение равновесия произойдет в направлении эндотермической реакции, т.е. в сторону образования CO. Увеличение давления в системе приводит к смещению равновесия в сторону образования CO_2, т.к. в этом случае изменение CO_2 и CO в моль/л не будет одинаковым (2 моля CO расходуется, 1 моль CO_2 получается).

Реакция б) является гомогенной и эндотермической. $\Delta H°_{хр} > 0$. Выражение для скорости прямой и обратной реакции и $K_{рав}$ записываются в соответствии с ЗДМ:

$$V_{пр} = k_{пр}[SO_3]^2 \; V_{об} = k_{об}[SO_2]^2[O_2],$$

$$K_{рав} = [SO_2]^2_{рав}[O_2]_{рав} / [SO_3]^2_{рав}.$$

Увеличение температуры смещает равновесие реакции в сторону образования продуктов реакции, а при повышении давления равновесие реакции смещается налево, т.е. в сторону образования SO_3, т. к. из 2 молей $SO_{3\,газ}$ получается 3 моля газа продуктов.

Литература:

[1], гл.6; [2], гл.10.

Вопросы для самопроверки

1. Определите физический смысл константы равновесия химического процесса.
2. Что понимают под обратимыми и необратимыми процессами?
3. Для каких реакций (по фазовому состоянию участников) изменение давления не приводит к смещению равновесия в системе?
4. Напишите выражение для $K_{рав}$ реакции разложения карбоната кальция.

8. Свойства растворов

8.1. Способы выражения концентраций растворов

Раствор – гомогенная система, состоящая из растворенного вещества, растворителя и продуктов взаимодействия между ними. Свойства растворов зависят от природы растворителя и растворенных веществ, их концентраций. В химической практике наиболее употребительны следующие способы **выражения концентрации растворов:** массовая доля ($C_{\%}$), молярная (C_M) и моляльная концентрации (C_m), молярная концентрация эквивалента или нормальная (C_N), мольная (C_μ)доля. Доли вещества могут выражаться в процентах.

Массовая доля или процентная ($C_{\%}$) – концентрация рассчитывается как отношение массы растворенного вещества к массе раствора, в котором содержится растворенное вещество (обычно в процентах). $C_{\%}$ показывает, какую часть масса растворенного вещества (х) составляет от массы раствора (у).

$C_{\%}$ = т (х)/m(y), или $C_{\%}$ = т (х)/ т (у) • 100 %. Здесь т (х)-масса растворенного вещества (г); т (у)-масса раствора (г). Если принять массу раствора за 100 г, тогда масса растворенного вещества в этой массе раствора будет численно равна процентной концентрации. Например, 5% раствор состоит из 95 г растворителя и 5 г растворенного вещества, или в каждых 100 г этого раствора содержится 5 г растворенного вещества.

Молярная концентрация, или **молярность** ($C_м$) рассчитывается как отношение количества растворенного вещества в молях **n**(х), содержащегося в растворе, к объему V (у) этого раствора. Молярность показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в каждом литре данного раствора. Формулы для расчета:

$$C_м = n\ (x) / V\ (y) = т\ (x)/ M(x) * V\ (y)\ (моль/л),$$

где **n** (х) – число молей растворенного вещества. М(х)-молярная масса растворенного вещества (г/моль); V (у)-объем раствора (л).

Моляльная концентрация, или **моляльность** (C_m) рассчитывается как отношение количества молей **n**(х) растворенного вещества к массе растворителя т (z). Моляльность показывает, сколько молей растворенного вещества приходятся на каждый килограмм растворителя. Формулы для расчета:

$$C_m = n(x) / m(z) = т\ (x) / M(x) * m(z)\ (моль/кг).$$

Молярная концентрация эквивалента, или нормальность (C_N) рассчитывается как отношение числа молей эквивалента растворенного вещества $n_э$(х) в растворе к объему V(y) этого раствора. Молярная концентрация эквивалента показывает, сколько молей эквивалента вещества содержится в каждом литре данного раствора.

$$C_N = nэ\ (x)/ V(y) = т\ (x) / M_Э(x) * V\ (y) = C_м / Э\ (x)\ (моль/ л),$$

где Мэ (х) – молярная масса эквивалента растворенного вещества(г/моль).

Мольная доля (**Сμ**) рассчитывается как это отношение числа молей растворенного вещества **n** (х) к сумме числа молей компонентов раствора. **Сμ** показывает, какую часть число молей раство-

ренного вещества составляет от числа молей растворенного (-ных) вещества и растворителя. Мольная доля, также как процентная концентрация не может иметь значение больше 1 (или 100%).

n (x) / n *(x)* + n (z) *или* **m(x)/M(x) = m(x)/M(x) + m(z)/M(z).**

Для пересчета одной концентрации в другую следует помнить следующие соотношения: масса раствора – **m (y) = m (x) + m (z)**; объем раствора – **V(y) = m (y) / ρ(y)**; число молей – **n(x) = m(x)/ M(x)**; число эквивалентов – **n(x) = m(x)/ Э(x) M (x)**.

Пользуясь растворами, концентрация которых выражена как молярная концентрация эквивалента C_N можно рассчитать, в каких объемных отношениях они должны быть смешаны, чтобы растворенные вещества (x_1 и x_2) прореагировали между собой без остатка. В основе соотношения лежит закон эквивалентов: **$n_э (x_1) = nэ (x_2)$:**

V *(x_1)* * C_N (x_1) = V *(x_2)* * C_N (x_2), *или* **V *(x_1)* / V *(x_2)* = C_N (x_2) / C_N (x_1)**.

Объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их молярной концентрации эквивалента.

Литература:

[1] гл.7; [2], гл.6.

Пример 9. Вычислите молярную концентрацию эквивалента (C_N,) молярную (C_M), моляльную (Cm) концентрации раствора, в котором массовая доля $CuSO_4$ равна 10 %. Плотность раствора 1,107 г/мл.

Решение. Вычисления в задаче связаны с пересчетом концентраций из одних единиц в другие.

1. Эквивалент $CuSO_4$ равен Э = 1/ валентность меди = ½. (моль).
2. Молярная масса эквивалента $CuSO_4$ равна Мэ = Э* M = ½ * 159,61 = 79,805 (г/моль).
3. В растворе с C_N = 10% на каждые 10 г $CuSO_4$ приходится 90 г воды или 10 г $CuS0_4$ содержится в каждых 100 г раствора.

Объем этой массы раствора равен V (y) = 100/ 1,107 = 90,33 (мл) = 0,09033 (л).

4. Расчет C_N, : m(x)/ Э *M(x)*V(y) = 10 / ½ * 159,61 * 0,09033 = 1,386 (моль/л).
5. Расчет C_M : m(x)/ M(x)*V(y) = 10 / 159,61 * 0,09033 = 0,693 (моль/л).
6. Расчет Cm : m(x)/ M(x)* m(z) = 10 / 159,61 * 0,09 = 0,696 (моль/кг).

Литература:

[1] гл.7; [2] гл. 6.

8.2. Свойства идеальных растворов

В растворе частицы растворенного вещества и растворителя равномерно распределяются по всему объему раствора. При смешивании двух растворов с разными концентрациями вещества происходит самопроизвольный процесс выравнивания концентрации во всем объеме раствора, называемый **диффузией.** Если между двумя растворами поместить полупроницаемую перегородку. то через нее пойдет односторонняя диффузия молекул растворителя, называемая **осмосом.** Количественной характеристикой осмоса является **осмотическое давление** ($P_{осм}$), которое зависит от концентрации раствора и его температуры, но не зависит от природы растворенного вещества и растворителя. **Закон Вант-Гоффа:** для разбавленных растворов неэлектролитов осмотическое давление прямо пропорционально молярной концентрации раствора и температуре: $\mathbf{P_{осм} = C_м\,RT}$ (кПа). Здесь См- молярная концентрация (моль/л), Т – абсолютная температура (К), R- универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль•К). При заданной температуре давление насыщенного пара над жидкостью есть величина постоянная. При растворении в жидкости какого-либо нелетучего вещества давление **насыщенного пара** этой жидкости понижается, т.е. P(z) > P(y), где P(z) и P(y) – давление пара растворителя над чистым растворителем и раствором, соответственно. Разность **P(z) – P(y)** называется **абсолютным понижением давления насыщенного пара** растворителя над раствором. Величина **P(z) – P(y) / P(z)** или **ΔP / P(z)** – называется **относительным понижением давления насыщенного пара** растворителя над раствором.

Закон Рауля (1887 г.).Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучих веществ равно мольной доле растворенного вещества: **(P(z) – P (y))/ P(z) = Cμ** . Присутствие растворенного вещества в растворе **понижает** на $\Delta t_{кр}$ температуру кристаллизации растворителя и **повышает** на $\Delta t_{кип}$ температуру кипения растворителя: $\Delta t_{кр} = t_{кр}(z) - t_{кр}(y) > 0$; $\Delta t_{кип} = t_{кип}(y) - t_{кип}(z) > 0$.

Следствия из закона Рауля. Повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорциональны моляльной концентрации раствора: $\Delta t_{кип} = K_{кип}\,C_m$; $\Delta t_{кр} = K_{кр}\,C_m$, где $K_{кип}$ – эбуллиоскопическая константа растворителя, $K_{кр}$ –криоскопическая

константа растворителя. Для воды $К_{кип}$ = 0,52° , а $К_{кр}$ = 1,86°. По своему смыслу эбуллиоскопическая и криоскопическая константы показывают повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации раствора, моляльная концентрация которого равна единице (по сравнению с $Т_{кип}$, и $Т_{кр}$ чистого растворителя).

Пример 10. Вычислите осмотическое давление раствора, содержащего в 1,4 л 63 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при 0 °С.

Решение. По закону Вант-Гоффа $Р_{осм} = С_М * RT$. Сначала рассчитаем молярную концентрацию раствора глюкозы: $С_М = n (x) / V (y) = 63/ 180,16 * 1,4 = 0,25$ (моль/л).

Тогда, $Р_{осм} = 0,25 \cdot 8,314 \cdot 273 * 10^3 = 5,6710^5$ Па = 5,671 кПа.

Пример 11. Определите температуры кипения и замерзания раствора, содержащего 1 г нитробензола $C_6H_5NO_2$ в 10 г бензола. Температура кипения бензола –80,2 °С, температура кристаллизации бензола –5,4 °С. $К_{кр}$(бензола) = 5,1° , $К_{кип}$ (бензола) =2,57° .

Решение. Из закона Рауля следует:

$\Delta t_{кр} = К_{кр} \cdot С_m = К_{кр} * т (x) / М(x) * т (z) = 1/ 123,11 * 0,01 = 5,1 * 0,89 = 4,14°$

$\Delta t_{кип} = К_{кип} * С_m = К_{кип} т (x) / М(x) * т (z) = 1/ 123,11 * 0,01 = 2,57 * 0,89 = 2,05°$

Находим температуру кипения и кристаллизации раствора:

$Т_{кип}(y) = Т_{кип}(z) + \Delta t_{кип} = 80,2 + 2,05 = 82,25$ °С ;

$Т_{кр} (y) = Т_{кр}(z) – \Delta t_{кр} = 5,4 – 4,14 = 1,26$ °С.

Литература:

[1], гл.7; [2], гл.6.

8 3. Свойства растворов электролитов

Все электролиты условно делятся на сильные и слабые. Сильные электролиты при растворении в воде полностью диссоциируют, т. е. распадаются на ионы, слабые электролиты – лишь частично. Способность электролита к диссоциации характеризуется степенью диссоциации $\acute{\alpha}_{дис}$ и константой диссоциации $К_{дис}$. Степень диссоциации определяется как отношение числа молекул распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества. $\acute{\alpha}_{дис}$ показывает, какая часть электролита в растворе продиссоциировала. Число молекул в растворе выражается через молярную концентрацию электролита $С_м$ (моль/л): $\acute{\alpha}_{дис} = С_{м\ дис} / С_м$. $\acute{\alpha}_{дис}$ зависит от природы электролита, концентрации раствора, температуры раствора и природы растворителя. Константа диссоциации $К_{дис}$ определяется

по ЗДМ как константа равновесия процесса диссоциации. $K_{дис}$ имеет физический смысл лишь для **слабых электролитов**. Выражение для $K_{дис}$ слабой одноосновной кислоты типа, $HA <=> H^+ + A$: $K_{дис} = [H^+]_{рав} * [A^-]_{рав} / [HA]_{рав}$.

Для слабого основания типа $MeOH <=> Me^+ + OH$, выражение для $K_{дис}$ записывается как: $K_{дис} = [Me^+]_{рав} [OH^-]_{рав} / [MOH]_{рав}$.

Константа диссоциации слабых электролитов определяется природой электролита, не зависит от концентрации электролита в растворе, но зависит от температуры раствора и природы растворителя.

Между $K_{дис}$ и $\acute{\alpha}_{дис}$ электролита существует связь, которая получила название **закона** разбавления **Оствальда**: $\acute{\alpha}_{дис} = (K_{дис}/C_м)^{1/2}$. Закон разбавления Оствальда позволяет рассчитать концентрацию ионов электролита в растворе, молярная концентрация которого известна. Из уравнения видно, что для данного электролита степень диссоциации уменьшается с увеличением концентрации раствора.

Для многоосновных кислот (H_2A, H_3A) или многокислотных оснований типа $Me(OH)_2$ или $Me(OH)_3$, диссоциация происходит ступенчато, поэтому $K_{дис}$ (общ) определяется как произведение констант диссоциации по каждой ступени, например:
$H_2CO_3 <=> H^+ + HCO_3^-$, $K^1_{дис} = [H^+] [HCO_3^-] / [H_2CO_3]$.
$HCO_3^- <=> H^+ + CO_3^{2-}$, $K^2_{дис} = [H^+] [CO_3^{2-}] / [HCO_3^-]$. Отсюда:
$H_2CO_3 <=> 2H^+ + CO_3^{2-}$, $K_{дис}^{(ОБЩ)} = [H^+]^2 [CO_3^{2-}] / [H_2CO_3] = K^1_{дис} K^2_{дис}$.

В растворах слабых кислот и оснований с известной молярной концентрацией ($C_м$) концентрация ионов H^+ и OH^- можно рассчитать по формулам:

$$C_м(H^+) = \acute{\alpha}_{дис} C_м(HA) = (K_{дис} C_м(HA))^{-1/2};$$
$$C_м(OH^-) = \acute{\alpha}_{дис} C_м(MOH) = (K_{дис} * C_м(MOH))^{-1/2}.$$

Пример 12. Вычислить водородный показатель (pH) 1%-ного раствора муравьиной кислоты. $K_{дис} = 2{,}1\ 10^{-4}$. Плотность раствора равна 1 г/мл.

Решение. 100 г раствора содержит 1 г HCOOH, тогда 1 л раствора содержит 10 г кислоты , что составляет 10 / 46 = 0,22 моля, следовательно, $C_м$ (HCOOH) = 0,22 моль/л.

$C_м(H^+) = (K_{дис} C_м(HCOOH))^{-1/2} = (2{,}1\ 10^{-4}\ 0{,}22)^{-1/2} = 6{,}8\ 10^{-3}$ моль/л. pH = $-\lg 6{,}8\ 10^{-3} = 2{,}17$.

Литература:

[1], гл.8.

8.4. Растворимость. Произведение растворимости

Растворение вещества в заданном количестве растворителя происходит до состояния насыщения. **Насыщенный раствор** – раствор, находящийся в динамическом равновесии с растворяющимся веществом. **Молярная концентрация растворенного вещества в насыщенном растворе называется растворимостью** (Р) этого вещества при данной температуре. Растворимость величина постоянная при данной температуре. При растворении электролита в раствор переходят не молекулы, а ионы. В этом случае в насыщенном растворе равновесие устанавливается между электролитом (например, солью) в кристаллическом состоянии и ионами. Если электролит труднорастворимый (ТРЭ), то степень диссоциации его в насыщенном растворе принимается равной единицы. В этом случае концентрация каждого иона в насыщенном растворе численно равна растворимости ТРЭ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении диссоциации. Карбонат кальция в растворе диссоциирует по уравнению $CaCO_{3(тв)} = Ca^{+2} + CO_3^{2-}$. Если в насыщенном растворе концентрацию соли принять за Р (моль/л), то в соответствии с уравнением диссоциации $[Ca^{+2}] = P$ (моль/л), $[CO_3^{-2}] = P$ (моль/л), т.к $\alpha_{дис} = 1$.

По закону действующих масс выражение для $K_{рав}$ для этой соли записывается как:

$K_{рав} = C_м(Ca^{+2}) \cdot C_м(CO_3^{-2}) / C_м(CaCO_3)_{тв}$.

Т.к $C_{м\ тв}$ величина постоянная, то уравнение для $K_{рав}$ можно преобразовать:

$ПР = K_{рав} * C_м(соли)_{тв} = [Ca^{+2}][CO_3^{-2}] = P^2$.

ПР – произведение растворимости ТРЭ. ПР рассчитывается как произведение концентраций ионов ТРЭ в насыщенном растворе в степенях численно равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении диссоциации. Ниже приведена таблица расчета ПР для разных типов электролитов, если известна См электролита либо См ионов этого электролита в насыщенном растворе.

Тип электролита	Уравнение диссоциации электролита	См (нас) (моль/л) растворе (моль/л) [AnBm] [A] [B]			ПР
AB	A + B	P	P	P	P^2
A_2B (AB_2)	2A + B	P	2P	P	$4P^3$
A_3B (AB_3)	3A + B	P	3P	P	$27P^4$
A_2B_3 (A_3B_2)	2A + 3B	P	2P	3P	$108P^5$

Используя значения ПР, которые можно количественно оценить условия образования и растворения осадков, рассчитать молярную концентрацию электролита и молярную концентрацию ионов электролита в насыщенном растворе. Значение ПР = const при T= const.

Пример 13. Растворимость Ag_3PO_4 в воде при 20 °С равна 0,0065 г/л. Рассчитайте ПР этой соли.

Решение. Рассчитаем растворимость Ag_3PO_4 (Р) моль/л:
$P = C_м = т\ (Ag_3P0_4) / M\ (Ag_3P0_4) * V(у) = 0{,}0065 / 418{,}58 * 1 = 1{,}6\ 10^{-5}$ (моль/л).

Диссоциации фосфата серебра идет по уравнению электролита типа A_3B:

$Ag_3PO_4 <=> 3Ag^+ + PO_4^{3-}$.

Видно, что из 1 моля соли образуется 3 моля ионов Ag^+ и 1 моль ионов PO_4^{3-}, поэтому $C_м(PO_4^{3-})_{нас} = P$, а $C_м(Ag^+) = 3P$. Отсюда находим произведение растворимости ортофосфата серебра: $ПР = 27\ P^4 = 27\ (1{,}6\ 10^{-5})^4 = 1{,}77\ 10^{-18}$.

Литература:

[1], гл.8; [2], гл.6.

8.5. Гидролиз солей

Гидролиз солей – процесс обменного взаимодействия ионов соли с водой, в результате которого образуются малодиссоциированные продукты и изменяется реакция среды (pH). При протекании идролиза образуются либо молекулы слабых кислот и оснований, либо анионы кислых солей, либо катионы основных солей. Гидролиз является эндотермическим процессом и для большинства солей -обратимым.

Гидролиз усиливается при повышении температуры и при уменьшении концентрации соли в растворе (при разбавлении раствора). Гидролизу подвергаются только те соли, в состав которых входят анионы слабой кислоты или катионы слабого основания (или тот и другой вместе). Соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями гидролизу, не подвергаются.

Сильные кислоты: HCI, HBr, HJ, H_2S0_4, HNO_3, $HClO_4$, H_2Se0_4, $HMnO_4$.

Сильные основания: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$.

В водных растворах солей при комнатной температуре (без внешнего воздействия) гидролиз с участием многовалентных катионов и многоосновных анионов идет по первой ступени, т.е. до образования катиона основной соли или аниона кислой соли.

Водородный показатель (pH) является количественной мерой кислотности (реакции) среды и рассчитывается по формуле $pH = -lg C_M(H^+)$. В дистиллированной воде, которая является слабым электролитом и диссоциирует по уравнению: $H_2O <=> H^+ + OH^-$,

среда нейтральная, так как на каждый ион H^+ (признак кислоты) приходится один ион OH^-(признак основания). Концентрация ионов H^+, OH^- в воде определена по измерению ее электропроводности для каждого иона численно равна 10^{-7} моль/л при T = 25° C.

Очевидно, что в **нейтральной** среде pH (воды) = 7, а $C_M(H^+) = C_M(OH^-)$;

в кислом растворе pH< 7, а $C_M(H^+) > C_M(OH^-)$;

в щелочном (основном) растворе pH > 7, а $C_M(H^+) < C_M(OH)$.

Для всех водных растворов справедливо равенство: pH + pOH = 14, где $pOH = -lg C_M(OH^-)$

При гидролизе солей нарушается равновесие в диссоциации воды и pH меняет свое значение. Качественное определение кислотности среды проводят с помощью кислотно-основных индикаторов, окраска которых зависит от значения pH (таблица ниже).

Пример 14. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей:

а) $FeCl_3$, б) $Ca(NO_3)_2$, в) Na_2CO_3 . Напишите, какое значение pH будет в растворах этих солей, укажите окраску лакмуса в них.

Решение, а) Хлорид железа (III) $FeCl_3$. Соль образована слабым основанием $Fe(OH)_3$ и сильной кислотой HCl. Гидролиз идет по иону многозарядного катиона Fe^{+3}. В этом случае гидролиз развивается ступенчато, но **при комнатной температуре** идет в основном по **первой ступени**, с образованием основной соли и сильной кислоты.

$FeCl_3 + HOH <=> FeOHCl_2 + HCl$ – молекулярное уравнение

$Fe^{3+} + HOH <=> (FeOH)^{2+} + H^+$ – ионно–молекулярное уравнение.

Накопление ионов H^+ в растворе обусловливает кислую реакцию, pH <7. Лакмус имеет в этом растворе красную окраску. Образование ионов $Fe(OH)_2^+$ и молекул $Fe(OH)_3$ практически не происходит.

б) Нитрат кальция $Ca(NO_3)_2$. Соль образована сильным основанием $Ca(OH)_2$ и сильной кислотой HNOз. Гидролизу соль не подвергается, pH = 7, среда нейтральная, лакмус имеет фиолетовую окраску.

в) Карбонат натрия Na_2CO_3. Соль образована сильным основанием NaOH и слабой двухосновной кислотой H_2CO_3. Гидролиз идет ступенчато по аниону, в основном по первой ступени, с образованием кислой соли и сильного основания. Уравнения гидролиза соли имеют вид:

$Na_2CO_3 + HOH <=> NaHCO_3 + NaOH$ молекулярное уравнение,

$CO_3^{2-} + HOH <=> HCO3- + H+$ ионно–молекулярное уравнение.

Происходит накопление ионов OH^-, поэтому в растворе среда основная, pH>7, лакмус – синий.

Таблица окраски индикаторов в растворах с разным значением pH

индикатор	Цвет	Среда	pH
лакмус	красный фиолетовый синий	кислая нейтральная основная	<7 =7 >7
фенолфталеин	бесцветный малиновый	кислая, нейтральная основная	<8 >7
метиловый	красный оранжевый	кислая нейтральная	<7 =7

Литература:

[I], гл.7; [2], гл.6.

Вопросы для самопроверки

1. Какие вещества называются электролитами, а какие – неэлектролитами?
2. Какой физический смысл имеют: степень диссоциации, константа диссоциации, степень гидролиза и константа гидролиза?
3. Что понимают под растворимостью вещества, в каких единицах измеряется растворимость ТРЭ ?
4. От каких факторов зависит степень диссоциации электролита и степень гидролиза солей?
4. Чем определяется различие между ионным произведением воды и константой диссоциации воды?

9. Основные положения электрохимии

Окислительно-восстановительные реакции протекают с изменением степени окисления атомов, входящих в состав молекул окислителя и восстановителя. **Степень окисления** – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный на основании предположения, что молекула состоит только из ионов. Понятия «степень окисления» и валентность различны. Степень окисления в отличие от валентности имеет положительное, отрицательное или нулевое значение. Например, в молекуле KCl валентность калия равна I, а степень окисления +1, в молекуле Cl_2 валентность атома хлора равна 1, а степень окисления равна нулю. Условно реакцию окисления-восстановления можно записать в виде:

n_2 Окисл$_1$+ n_1Восст2= n_2 Восст$_1$ + n_1Окисл$_2$ – молекулярное уравнение.

Окисл$_1$ + n_1e = Восст$_1$ | n_2

Восст$_2$ – n_2e = Окисл$_2$ | n_1 уравнения электронного баланса.

Окисление – процесс отдачи электронов, **восстановление** – процесс присоединения электронов. Окислитель в результате реакции восстанавливается, а восстановитель – окисляется. Окисление и восстановление – это две составляющие единого процесса. В соответствии с законом сохранения массы, количество электронов, принятых окислителем, равно числу электронов, отданных восстановителем. Это равенство записывается в виде уравнений электронного баланса.

Для правильного составления уравнений реакции окисления-восстановления необходимо правильно определить степень окисления каждого атома в молекуле.

1).Степень окисления атома в молекуле простого вещества равна нулю. Напрмер,

(0_2^0, J_2^0, N_2^0, Fe^0, Zn^0, Mg^0).

2) Степень окисления кислорода O^{2-} во всех соединениях, кроме перекиси водорода и оксида фтора. Например, H_2O^{2-}, $NaClO^{2-}$, HNO_3^{2-}.

3) Степень окисления атома водорода во всех соединениях равна +1 (кроме гидридов щелочных и щелочноземельных металлов). Например, $H^{1+}{}_2O$, $H^{1+}{}_2SO_4$, $Rb_2H^{1+}PO_4$.

4) Молекула нейтральна, поэтому сумма степеней окисления

всех атомов в молекуле равна нулю. Например, в молекуле кислот H_2SO_4, сумма зарядов атомов равна

$$2(+1)+(+6)+4(-2) = +8-8 = 0.$$

5) Атом элемента в своей высшей положительной степени окисления может быть только окислителем. Например, $S^{6+} + 2e = S^{4+}$.

6) Атом элемента в своей низшей степени окисления может быть только восстановителем. Например, $S^{2-} - 2e = S°$, $2Cl^- - 2e = Cl_2$.

7) Атом элемента, находящийся в промежуточной степени может проявлять свойства окислителя и восстановителя. Например:

Окислительные свойства: $Cl^{3+} + 3e = Cl^+$, $Mn^{4+} + 2e = Mn^{2+}$; восстановительные свойства: $Cl^{3+} - 2e = Cl^{5+}$, $Mn^{+4} - 3e = Mn^{7+}$.

Окислительно-восстановительных свойства некоторых элементов 5–7 групп ПСЭ:

V группа (азот)

Степень окисления	–3	0	+1	+2	+3	+4	+5
Формулы соединений	NH_3	N_2	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
	NH_4OH				HNO_2		HNO_3
	соли аммония				нитриты		нитраты
Свойства	окислительные усиливаются →→						

VI группа (сера)

Степень окисления	–2	0	+4	+6
Формы соединений	H_2S	S	SO_2	SO_3
	нет	нет	H_2SO_3	H_2SO_4
	сульфиды		сульфиты	сульфаты
Свойства	окислительные усиливаются →→			

VII группа (хлор)

Степень окисления	–1	0	+1	+3	+5	+7
Формы соединений	нет	Cl_2	Cl_2O	Cl_2O_3	Cl_2O_5	Cl_2O_7
	HCl	нет	HClO	$HClO_2$	$HClO_3$	$HClO_4$
			Соли хлорсодержащих кислот			
Свойства	окислительные усиливаются →→					

Атомы металлов, обладающие переменной положительной степенью окисления, проявляют окислительные и восстановительные свойства в зависимости от степени окисления его в данном соединении. Например, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}– восстановители, а Fe^{3+}, Ni^{3+},

Sn^{4+}, Pb^{4+} – окислители. Все металлы в свободном состоянии Mg°, Zn^{0}, Fe° – восстановители.

Перманганат калия $KMn0_4$ (Mn^{7+}) является важным неорганическим окислителем. Степень восстановления марганца в этом соединении в окислительно-восстановительных реакциях зависит от кислотности среды, в которой протекает реакция. Схема поведения $KMnO_4$ в качестве окислителя в зависимости от pH раствора представлена ниже в виде уравнений и таблицы.

$KMnO_4$ (H_2S0_4)⇔ $Mn^{+2}SO_4$, K_2SO_4, H_2O,
электронное уравнение $\mathbf{Mn^{7+} + 5e = Mn^{2+}}$;
$KMnO_4$ (HOH) ⇔ $Mn^{+4}O_2$, KOH,
электронное уравнение $\mathbf{Mn^{7+} + 3e = Mn^{4+}}$;
$KMnO_4$ (KOH) ⇔ $K_2Mn^{+6}O_4$, H_2O,
электронное уравнение $\mathbf{Mn^{7+} + e = Mn^{6+}}$.

Соединения марганца

Степень окисления	+2	+3	+4	+6	+7
Формы соединений	MnO– $Mn(OH)_2$ $MnSO_4$	Mn_2O_3	MnO_2 $MnO(OH)_2$	MnO_3 H_2MnO_4 K_2MnO_4	Mn_2O_7 $HMnO_4$ $KMnO_4$
Свойства	окислительные усиливаются →				

Соединения хрома (YI) широко используются в качестве окислителей в аналитической химии и в гидрохимии. Окислительно-восстановительные свойства соединений хрома представлены в таблице.

Соединения хрома

Степень окисления	+2	+3	+6
Формы соединений	CrO– – $CrCl_3$, $KCrO_2$	Cr_2O_3 $Cr(OH)_3$	CrO_3 H_2CrO_4, $H_2Cr_2O_7$ K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$
Свойства	окислительные усиливаются →→		

Пример 14. Составьте молекулярное уравнение и уравнения электронного баланса для реакции окисления нитрита натрия перманганатом калия в кислой среде (pH < 7):

$$5NaNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 =$$

Решение а.) Составим уравнения электронного баланса:
5 $|Mn^{3+} - 2e - N^{5+}$ окисление, 2 $|Mn^{7+} + 5e = Mn^{2+}$ восстановление.
Коэффициенты 2 и 5 в уравнении электронного баланса урав-

нивают число отданных восстановителем и принятых окислителем электронов. Эти коэффициенты в молекулярном уравнении окислительно-восстановительной реакции показывают, что 5 молей $NaNO_2$ окисляются 2-мя молями $KMnO_4$. Продукты реакции в молекулярной форме определяются степенью окисления атомов элементов, их образующих. Так, ион Mn^{2+}, находясь в растворе серной кислоты и обладая основными свойствами, будет образовывать соль $MnSO_4$. Атом азота со степенью окисления +5 будет входить в соль азотной кислоты. Запишем продукты реакции в молекулярной форме и расставим коэффициенты в соответствии с уравнениями электронного баланса:

$5NaNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5NaNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$.

Правильность подбора коэффициентов уравнения контролируется одинаковым числом атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения.

Литература:

[1.], гл.9; [2], гл.15.

Вопросы для самопроверки

1. Окислительные или восстановительные свойства проявляет элемент в высшей положительной степени окисления ?
2. Как изменяются окислительные свойства элементов в периоде и группе с увеличение порядкового номера элемента?
3. Свойства окислителя или восстановителя проявляют кислоты типа $H_n Э$?

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА

1. Сколько молей и молекул содержится в 8,4 л газообразного сероводорода при при н.у.? Какова масса этого объема сероводорода?
2. Сколько граммов сульфида алюминия получится, если для реакции приготовили смесь, состоящую из 2,7 г алюминия и 9,6 г серы? Какое вещество взято в избытке?
3. Какое число молей и молекул содержится в 3,2 г оксида серы (IV)? Какой объем при н.у. занимает это число молекул?
4. Сколько молекул CO_2 получится при сгорании 1,2 г углерода? Какой объем займет это число молекул при н.у.? Составьте уравнение реакции.
5. Сравните число молекул, содержащихся в 12 г серной кислоты, с числом молекул, содержащихся в 12 г азотной кислоты. В каком случае число молекул больше?
6. Молекула некоторого вещества имеет массу равную $1{,}2*10^{-25}$ кг. Определите молекулярную массу вещества.
7. Какой объем оксида азота (IY) получится при взаимодействии $3*10^{21}$ молекул азота с кислородом при н.у.? Вычислите массу образовавшегося оксида азота (IY).
8. В какой массе сульфата натрия содержится столько же молекул, сколько их в 1 кг хлорида калия?
9. Рассчитайте массы серной кислоты и гидроксида калия, прореагировавшие между собой, если в результате взаимодействия получилось 60 г сульфата калия.
10. Сколько молей кислорода израсходуется на реакцию с 212 г углерода, чтобы последний полностью сгорел до образования оксида углерода (IV)?
11. Вычислите молярную массу эквивалента и эквивалент н угольной кислоты в реакциях:
    а) $H_2CO_3 + Mg(OH)_2 = MgCO_2 + 2H_2O$;
    б) $2H_2CO_3 + CaCO_3 = Ca(HCO_3)_2 + H_2O$;
    в) $H_2CO_3 + 2KOH = K_2CO_3 + 2H_2O$.
12. Определите молярную массу эквивалента металла, зная, что для полного растворения 2,041 г этого металла потребовалось 5 г H_2SO_4, молярная масса эквивалента которой равна 49 г/моль.
13. На нейтрализацию 1,886 г ортофосфорной кислоты израсходовалось 2,161 г KOH. Вычислите молярную массу эквивалента

H_3PO_4 и эквивалент кислоты в этой реакции. В соответствии с расчетом составьте уравнение реакции.

14. Вычислите эквивалент и молярную массу эквивалента металла в следующих соединениях: Mn_2O_7, $Fe_2(SO_4)_3$, $Cu(OH)_2$, PbO_2.
15. Рассчитайте молярную массу эквивалента элемента в сульфиде, если массовая доля серы в соединении составляет 13,8%, а молярная масса эквивалента серы равна 16,03 г/моль.
16. Вычислите эквивалент к молярную массу эквивалента гидроксида алюминия в реакциях:
    а) $Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$;
    б) $Al(OH)_3 + HCl = Al(OH)_2Cl + H_2O$.
17. При восстановлении 5,1 г оксида металла (III) образовалось 2,6 г воды. Определите молярную массу эквивалента оксида металла (III), молярную массу эквивалента металла и атомную массу металла. Молярная масса эквивалента воды равна 9 г/моль.
18. Определите эквивалент и молярную массу эквивалента хлора в следующих соединениях: $CuCl_2$, NaClO, $LiClO_2$, $Ca(ClO_3)_2$, $KClO_4$, Cl_2O_5. Найдите число эквивалентов в 100 г хлорида меди (II).
19. Рассчитайте число молей и число эквивалентов H_2S, которое прореагирует без остатка с 24 г хлорида железа (II).
20. Определите эквивалент и молярную массу эквивалента марганца в следующих соединениях: $MnO(OH)_2$, MnO_2, K_2MnO_4, $KMnO_4$, MnO_3. Рассчитайте эквивалент оксида марганца (YI) в реакции: MnO_2 (нач) → $KMnO_4$(кон).

Задачи **21–30** имеют одинаковое условие: укажите число протонов, электронов и нейтронов в атомах изотопов элемента в соответствии со своим вариантом. Составьте электронную формулу атома элемента и подчеркните в формуле валентные электроны. Укажите к какому электронному семейству относится данный элемент. Распределите электроны атома по электронным ячейкам и укажите число неспаренных электронов в атоме в нормальном (невозбужденном) состоянии.

вариант	Изотопы элемента	вариант	Изотопы элемента
21	Cl^{35}_{17}, Cl^{37}_{17}	26	Mn^{55}_{25}, Mn^{56}_{25}
22	Ca^{42}_{20}, Ca^{40}_{20}	27	Al^{26}_{13}, Al^{27}_{13}
23	O^{19}_{8}, O^{16}_{8}	28	Si^{28}_{14}, Si^{30}_{14}
24	Ga^{68}_{31}, Ga^{70}_{31}	29	Ti^{47}_{22}, Ti^{48}_{22}
25	P^{30}_{15}, $P3^{2}_{15}$	30	Na^{23}_{11}, Na^{24}_{11}

31. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов III периода ПСЭ, отвечающие их высшей степени окисления. Как изменяется химический характер этих соединений при переходе от натрия к хлору?
32. Что такое сродство к электрону? Как изменяется окислительная активность элементов в ряду N, O, F? Ответ мотивируйте строением атомов данных элементов.
33. Какую высшую степень окисления проявляют мышьяк, хром, марганец? К каким электронным семействам принадлежат эти элементы? Составьте формулы оксидов данных элементов, отвечающих этой степени окисления.
34. Какую низшую степень окисления проявляют фосфор, кислород, фтор, кремний? Почему? Составьте и назовите формулы водородных соединений этих элементов. К какому электронному семейству они относятся?
35. Что понимают под электроотрицательностью (ЭО)? Как изменяются неметаллические свойства элементов в рядах: а) Si, P, S. C1; б) C1, Br, I ? Почему?
36. Выпишите из учебника значения относительной электроотрицательности для элементов: магния, рубидия, углерода, фтора, и дайте, мотивированный ответ, какой иэ перечисленных элементов является более сильным окислителем, а какой – более сильным восстановителем.
37. Что такое энергия ионизации? Используя значения энергии ионизации, объясните, какой из металлов – калий, рубидий, цезий или франций – легче всего окисляется.
38. Внешние уровни атомов имеют строение:... $2s^2$ $2p^6$; ...$4s^2$ $3d^1$;...$5s^2 5p^4$; ...$6s^2$. В каких периодах, группах и подгруппах находятся эти элементы? К каким электронным семействам они принадлежат?
39. Внешний и предвнешний уровень имеет строение:.. .$3s^2$ $3p^6 3d^4 4s^2$; .. $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$.

В каких периодах, группах и подгруппах находятся эти элементы, к какому электронному семейству они относятся? Составьте формулы оксидов, соответствующие высшей степени окисления этих элементов.

40. Какие степени окисления проявляют олово и селен? Ответ мотивируйте исходя из строения атомов этих элементов. Напишите

формулы оксидов, соответствующие всем возможным положительным степеням окисления этих элементов.

41. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе: $CH_{4(газ)} + CO_{(газ)} <=> 2CO_{(газ)} + 2H_{2\ (газ)}$. Вычислите изменение изобарно-изотермического потенциала при протекании реакции и на основании этого подсчета дайте ответ.
42. На основании стандартных энтальпий и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала при протекании реакции: $C_2H_{4\ (газ)} + 3O_{2\ (газ)} = 2CO_{2(газ)} + 2H_2O_{\ (ж)}$.
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?
43. Вычислите изменение энтальпии реакции горения 1 моля метана при стандартных условиях в результате которой образуются пары воды и оксид углерода (IY). Сколько теплоты выделится при сгорании 0,56 л метана?
44. Предскажите и проверьте расчетами знак изменения энтропии при стандартных условиях при протекании следующих реакций:
а) $CaCO_{3(тв)} = CaO_{(тв)} + CO_{2(газ)}$;
б) $NH_{3(газ)} + HCl_{(газ)} = NH_4Cl_{\ (тв)}$;
45. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий вычислите изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала реакции:
$NO_{(газ)} + ½\ O_{2(газ)} = NO_{2(газ)}$. Сделайте вывод о возможности этой реакции при стандартных условиях.
46. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 л метана при н.у. до образования жидкой воды и диоксида углерода при стандартных условиях? Составьте уравнение реакции.
47. Реакция горения метилового спирта протекает по уравнению:
$CH_3OH_{(ж)} + 3/2\ O_2 = CO_{2(газ)} + H_2O_{(ж)}$. Тепловой эффект реакции равен $\Delta H°_{298хр} = -726{,}5$ кДж. Вычислите стандартную теплоту образования $\Delta H°_{298}$ метилового спирта.
48. Вычислите изменение энтропии и энтальпии образования 1 моля метана из водорода и углерода (графит).
49. Вычислите тепловой эффект реакции $\Delta H°_{298хр}$ горения ацетилена. Сколько теплоты выделится при сгорании 10 литров ацетилена?
$C_2H_{2(газ)} + 5/2\ O_{2(газ)} = 2CO_{2(газ)} + H_2O_{(пар)}$.
50. Вычислите возможность протекания при стандартных условиях реакции:

$CO_{(газ)} + H_2O_{(ж)} = CO_{2(газ)} + H_{2(газ)}$ $\Delta H°_{298хр} = -2{,}8$ кДж. Вычисления сделайте на основании изменения $\Delta G°_{298хр}$, используя для этого стандартные энтальпии образования ($\Delta H°_{298}$) и значения стандартных энтропий ($S°_{298}$) соответствующих веществ.

51. Разложение оксида азота (I) протекает по уравнению $2N_2O = 2N_2+O_2$. Константа скорости данной реакции при некоторой температуре равна 4 10^{-4}, начальная концентрация N_2O равна 2 моль/л. Определите скорость реакции в начальный момент времени и в момент времени, когда разложится 70 % N_2O.
52. Во сколько раз возрастает скорость реакции при изменении температуры на 50°, если при изменении температуры на 10° , скорость реакции увеличивается в 1,8 раза?
53. Реакция идет по уравнению $2NO + O_2 = 2NO_2$. Концентрация исходных веществ равна: $[NO]_{исх}$= 0,24 моль/л, $[O_2]_{исх}$ = 0,4 моль/л. Как изменится скорость реакции, если увеличить концентрацию NO до 0,4 моль/л и концентрацию O_2 – до 0,5 моль/л?
54. В каком направлении произойдет смещение равновесия в системах:
1) $2NO + Cl_2 = 2NOC1$, 2) $2N_2O = 2N_2 + O_2$,
если а) повысить давление; б)уменьшить концентрацию NO и O_2.
Напишите выражение для константы равновесия этих реакций.
55. Напишите выражение для константы равновесия реакций:
а) $C(графит) + CO_{2(газ)} = 2CO_{(газ)}$, б) $H_{2(газ)} + S_{(тв)} = H_2S_{(газ)}$,
в) $N_{2(газ)} + O_{2(газ)} = 2NO_{(газ)}$.
В каком направлении сместится равновесие этих реакций, если в увеличить давление?
56. Определите равновесную концентрацию молекулярного водорода в гомогенной системе $2HI = H_2 + I_2$ при некоторой температуре, если начальная концентрация HI равна 0,16 моль/л, а $K_{рав}$ = 0,02 .
57. Напишите уравнение для скорости прямой реакции: $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$. Во сколько раз возрастает скорость реакции при увеличении а) концентрации кислорода в три раза и б) увеличении концентрации метана в два раза.
58. Применяя принцип Ле Шаталье укажите, в каком направлении произойдет смещение равновесия систем: а) $CO_{(газ)} + H_2O_{(ж)} = CO_{2(газ)} + H_{2(газ)}$ $\Delta H_{хр} = 2{,}85$ кДж/моль
б)$2SO_{2(газ)} + O_{(газ)} = 2SO_{3(газ)}$ $\Delta H_{хр} = 1{,}77$ кДЖ/моль, если а) повысить температуру, б) увеличить концентрацию оксида углерода (II),
в) увеличить концентрацию оксида серы (IV).

59. Реакция горения аммиака выражается уравнением: $2NH_3 + 2O_2 = N_2O + 3H_2O$.
Во сколько раз возрастет скорость прямой реакции при увеличении давления в два раза? Напишите выражение для константы равновесия системы.
60. Реакция идет по уравнению $H_2+I_2=2HI$. Константа скорости реакции при некоторой температуре равна 0,24. Исходные концентрации реагирующих веществ были равны:
$[H_2]_{исх}$ = 0,16 моль/л, $[I_2]_{исх}$= 0,15 моль/л. Вычислите скорость реакции в момент времени t, когда концентрация водорода уменьшилась в два раза.
61. Вычислите массовую долю карбоната натрия и моляльную концентрацию раствора, содержащего 6 г K_2CO_3 в 250 г воды.
62. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора ортофосфорной кислоты, если массовая доля кислоты составляет 0,12. Плотность раствора равна 1,08 г/мл.
63. Какой объем раствора щелочи с молярной концентрацией эквивалента 0,12N требуется для нейтрализации 1,96 г ортофосфорной кислоты, содержащейся в 60 мл раствора?
64. Определите молярную концентрацию эквивалента сульфата калия в растворе, полученном при смешении 100 мл раствора соли с массовой долей 0,06 (плотность раствора принять равной 1,0 г/мл) и 400 мл воды.
65. Рассчитайте молярную концентрацию раствора серной кислоты, полученного при смешении растворов этой кислоты – 50 мл с массовой долей 0,02 и 150 мл с массовой долей 0,004. Считайте плотность растворов равной 1 г/мл.
66. К 250 мл раствора NaOH с молярной концентрацией эквивалента 0,5N добавили 150 мл воды. Вычислите молярную концентрацию вновь полученного раствора.
67. До какого объема следует упарить 6,6 л раствора $CuSO_4$ с C_N = 0,16 моль/л для получения раствора с молярной концентрацией 0,5 моль/л.
68. Какой объем раствора нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л израсходуется в реакции осаждения с раствором, содержащего 0,84 г хлорида кальция? Составьте уравнение реакции.

69. Какой объем 0,25 М раствора ортофосфорной кислоты прореагирует с гидроксидом натрия, который содержится в 200 г раствора с массовой долей 0,01? Плотность раствора считайте равной 1 г/мл. Составьте уравнение реакции.
70. Какой объем воды потребуется для растворения 4,42 г гидроксида калия для получения 0,1 молярного раствора? Считайте плотность раствора равной 1 г/мл.
71. Вычислите массовую долю неэлектролита в водном растворе, температура кристаллизации которого составляет –0.72 °С. Молярная масса неэлектролита 184 г/моль.
72. Сколько граммов глюкозы $C_6H_{12}O_6$ следует растворить в 1200 г воды, чтобы полученный раствор закипел при 100,42°С, $K_{кип}$=0,52°.
73. В каком количестве воды следует растворить 1 г глицерина $C_3H_8O_3$, чтобы полученный раствор кристаллизовался при температуре –1,5 °С ? $K_{кр}$ =1,86°.
74. Рассчитайте относительное понижение давления пара раствора, содержащего в 200 мл воды 150 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$.
75. Вычислите температуру кристаллизации водного раствора неэлектролита с массовой долей растворенного вещества 0,12. Молярная масса неэлектролита равна 320 г/моль. $K_{кр}$ =1,86°.
76. Рассчитайте молекулярную массу неэлектролита, при растворении 4 г которого в 120 г воды, вызывает понижение температуры кристаллизации раствора на 0,1°С. $K_{кр}$=1,86 °.
77. Рассчитайте температуру кипения водного раствора неэлектролита, температура кристаллизации которого равна –2 °С. $K_{кр}$ =1,86°. $K_{кип}$ = 0,52°.
78. Сколько граммов сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ следует растворить в 500 г воды, чтобы он не замерзал при температуре –1,2 °С ? $K_{кр}$ =1,86° .
79. Рассчитайте молекулярную массу неэлектролита, если при растворении 0,8 г его в 80 г воды, температура кипения раствора повышается на 0.022 °С. $K_{кип}$ =0,52 °.
80. Какова массовая доля неэлектролита в водном растворе, если температура кипения раствора 100,78 °С? Молекулярная масса неэлектролита равна 156 г/моль. $K_{кип}$ =0,52 °
81. $K_{дис}$ (HNO_2) равна 5,1 10^{-4}. Вычислите степень диссоциации кислоты и pH в 0,01 М растворе HNO_2.
82. Степень диссоциации уксусной кислоты в растворах 1 моль/л, 0,1 моль/л и 0,01 моль/л, соответственно равна 0.42%, 1,34% и

4,25%. Вычислив $K_{дис}$ кислоты для этих растворов, докажите, что $K_{дис}$ не зависит от концентрации растворов.

83. В 0,0001 М растворе слабой кислоты HA концентрация ионов H^+ составляет 10^{-6} моль/л. Определите $K_{дис}$ (HA), степень диссоциации HA и pH этого раствора.
84. $K^1_{дис}$ (H_2A) равна 10^{-4}, $K^2_{дис}$ (H_2A) равна 10^{-9}. Вычислите полную $K_{дис}$(H_2A) и концентрацию ионов H^+ в 0,1 М растворе кислоты по первой ступени диссоциации:
85. $K_{дис}$ слабого основания MeOH равна 10^{-6} . Вычислите концентрацию ионов OH^- и pH в 0,01 М растворе MeOH.
86. В 0,0001 М растворе слабого основания MeOH водородный показатель равен 9. Вычислите концентрацию ионов OH^-, степень диссоциации MeOH в этом растворе и $K_{дис}$.
87. $K_{дис}$ слабого основания MeOH равна 10^{-5}. Вычислите степень диссоциации электролита в 0,1 М растворе MeOH, концентрацию ионов OH^- и pH этого раствора.
88. $K^1_{дис}(H_2A) = 10^{-3}$, $K^2_{дис}(H_2A) = 10^{-9}$. Вычислите ПОЛНУЮ константу диссоциации кислоты, степень диссоциации по первой ступени в 0,1 М растворе и pH раствора.
89. Вычислите степень диссоциации H_2S по первой ступени диссоциации в 0,1 М растворе, если $K^1_{дис}$ (H_2S) = 10^{-7}.
90. $K_{дис}(NH_40H) = 10^{-5}$. Вычислите степень диссоциации электролита, концентрацию ионов OH^- и pH в 0,1 М растворе NH_4OH.
91. Выпадет ли осадок $BaCO_3$, если к 0,001 М раствору хлорида бария добавить равный объем 0,0002 М раствора карбоната натрия? ПР ($BaCO_3$) = $5,1\ 10^{-9}$.
92. Рассчитайте молярную концентрацию ионов свинца (Pb^{2+}) и массу соли в насыщенном растворе иодида свинца. ПР (PbJ_2) = 10^{-5}.
93. Рассчитайте ПР соли NiC_2O_4, если в 2000 мл насыщенного раствора этой соли содержится 0,02348 г ионов Ni^{2+}.
94. Для растворения 0,024 г карбоната кальция потребовалось 500 мл воды. Вычислите ПР соли считая, что объем раствора равен объему растворителя.
95. Рассчитайте, в каком объеме насыщенного раствора хлорида свинца (II) содержится,1 г ионов свинца, ПР ($PbCl_2$) = $4\ 10^{-5}$.
96. Рассчитайте массу кальция в виде ионов Ca^{2+}, которая находится в 500 мл насыщенного раствора сульфата кальция, ПР ($CaSO_4$) = 10^{-4}.

97. Сколько литров воды потребуется для растворения 0,1 г бромида серебра для получения насыщенного раствора. ПР (AgBr)= 10^{-17}.
98. Выпадет ли осадок сульфата кальция, если к 200 мл 0,002 М раствора хлорида кальция добавить 200 мл 0,01 М раствора сульфата калия. ПР($CaSO_4$)=10^{-4}
99. Рассчитайте, в каком объеме насыщенного раствора AgCl содержится 0,1 г соли. ПР(AgCl) = 10^{-10}.
100. В насыщенном растворе хромата серебра молярная концентрация иона CrO^{2-}_4 равна 0,0001 моль/л. Рассчитайте ПР хромата серебра и молярную концентрацию иона серебра в этом растворе.

Задачи **101–110** имеют одинаковое условие: составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей и на основании этих уравнений определите реакцию среды (кислая, нейтральная, щелочная) и pH. Укажите цвет лакмуса и фенолфталеина в растворах солей.

101. хлорид дигидроксохрома (III), нитрат алюминия, сульфит калия.
102. ацетат натрия, гидрокарбонат рубидия, сульфат меди (II).
103. нитрат висмута (III), гидрокарбонат калия, сульфат кобальта (II).
104. нитрат гидроксожелеза (III), нитрит калия, карбонат цезия.
105. дигидроортфосфат натрия, нитрат гидроксомеди (II), сульфат цинка.
106. хромат калия, нитрат свинца (II), гидросульфид рубидия.
107. сульфит лития, хлорид гидроксоникеля (III), ортофосфат калия.
108. сульфат марганца (II), нитрит цезия, хлорид гидроксоцинка.
109. сульфид лития, хлорид дигидроксожелеза (III), нитрат аммония.
110. гидроортофосфат лития, хлорид кобальта (III), ацетат калия.

Задачи **111–120** имеют одинаковое задание: составьте молекулярные уравнения и уравнения электронного баланса для реакций окисления-восстановления. Расставьте коэффициенты в молекулярном уравнении и укажите окислитель и восстановитель, какое вещество окисляется, а какое – восстанавливается.

111 а) $K_2MnO_4 + Cl_2$ = б) $NH_3 + O_2$ =
112. а) $NaBr + MnO_2 + H_2SO_4$ = б) $KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4$ =
113. а) $H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O$ = б) $H_2S + O_2$ =
114. а) $K_2Cr_2O_7 + Na_2SO_3 + H_2SO_4$ = б) $H_3PO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4$ =

115. а) $Na_3AsO_3 + KMnO_4 + KOH =$ б) $H_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 =$

116. а) $FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 =$ б) $KClO + H_2SO_4 =$

117. а) $KMnO_4 + Na_2S + H_2SO_4 =$ б) $KNO_2 + PbO_2 =$

118. а) $KBr + H_2SO_4(конц) =$ б) $H_2S + HNO_2 =$

119. а) $KJ + H_2O_2 + H_2SO_4 =$ б) $KNO_2 + KJ + H_2SO_4 =$

120. а) $K_2Cr_2O_7 + KNO_2 + H_2SO_4 =$ б) $KMnO_4 + H_2SO_4 + H_2S =$

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие указания 3
2. Таблица вариантов контрольной работы 4
3. Введение 4
   3.1. Основные понятия и законы химии 4
   3.2. Эквивалент. Эквивалент простого и сложного вещества. Закон эквивалентов 6
4. Строение атома и структура периодической системы элементов 8
5. Основы химической термодинамики 13
6. Химическая кинетика 16
7. Химическое равновесие 17
8. Свойства растворов 19
   8.1. Способы выражения концентраций растворов 19
   8.2. Свойства идеальных растворов 22
   8.3. Свойства растворов электролитов 23
   8.4. Растворимость. Произведение растворимости 25
   8.5. Гидролиз солей 26
9. Основные положения электрохимии 29
10. Контрольная работа 33

Учебное издание

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по дисциплине

« Х И М И Я »

Редактор И.Г. Максимова

ЛР № 020309 от 30.12.96.

Подписано в печать 07.05.03. Формат 60x90 1/16. Гарнитура Times New Roman.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл.печ.л. 2,8. Уч.-изд.л. 3,2. Тираж 1000 экз. Заказ № 22
РГГМУ, 195196, Санкт-Петербург, Малоохтинский пр., 98.
ЗАО «Лека», 195112, Санкт-Петербург, Малоохтинский пр., 68.