

О.С.Зайцев

---

**ПОЗНАВАТЕЛЬНЫЕ  
ЗАДАЧИ**

ПО

**ОБЩЕЙ  
ХИМИИ**

---



О.С.Зайцев

**ПОЗНАВАТЕЛЬНЫЕ  
ЗАДАЧИ**

ПО

**ОБЩЕЙ  
ХИМИИ**

Под редакцией проф. Е. М. Соколовской



ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
1982

Печатается по постановлению  
Редакционно-издательского совета  
Московского университета

Рецензенты:

канд. пед. наук *Г. М. Чернобельская*;  
канд. хим. наук *Л. М. Витинг* и *Л. А. Резницкий*

**Зайцев О. С.**

Познавательные задачи по общей химии. М.,  
Изд-во Моск. ун-та, 1982, 183 с., с ил.

В пособии даны вопросы и задачи (более 900), которые требуют для решения привлечения дополнительных сведений, дают после решения новые знания и способствуют усилению познавательной активности студентов при изучении курса общей химии. Цель пособия — формирование у будущих специалистов способностей к творческому мышлению.

Пособие рассчитано на студентов и преподавателей химии высших учебных заведений в их работе на лекциях и семинарах и при самостоятельной подготовке студентов. Задачи пособия могут быть также использованы для контроля усвоения знаний и диагностики развития творческого химического мышления.

Библ. 59 назв. Ил. 12. Табл. 51.

180200000—023

077(02)—82

140—82

© Издательство Московского университета. 1982 г

## ПРЕДИСЛОВИЕ ДЛЯ СТУДЕНТОВ

Перед советской высшей школой стоит сложная задача подготовки кадров высокой квалификации, способных творчески мыслить для постановки и решения многочисленных проблем, постоянно возникающих в процессе любых видов работы. Научный прогресс приводит к непрерывному усложнению содержания и способов деятельности человека. Особенно это сказывается на научной деятельности, характеризующейся ярко выраженными чертами поиска, который включает в себя выдвижение проблем и их успешное решение. В настоящем пособии сделана попытка на химическом материале научить студентов простейшим приемам умственной научной деятельности и развить его творческое мышление.

По характеру взаимоотношений между обучающимся и преподавателем обучение можно разделить на три типа. Догматическое обучение, широко практиковавшееся в средневековье, основано на таких непривлекательных для современного студента моментах, как заучивание наизусть текстов книг и беспрекословная вера всему высказанному преподавателем. Этот тип обучения развивал механизмы памяти и те виды деятельности, которые совершались по шаблонам.

Обучение по другому типу имеет несколько названий: сообщающее, объяснительное, ознакомительное, наставляющее, иллюстративное, репродуктивное и др. В этом типе обучения от обучающегося требовалось понять, осмыслить, запомнить и, наконец, применить знания. Такой тип обучения господствовал до самого последнего времени. Несмотря на то что во все времена появлялись гениальные творцы нового, сообщающее (и, разумеется, догматическое) обуче-

ние не могло и не может в массовом масштабе развивать творческие способности человека.

Третий тип обучения, к которому совершается в наше время стремительный переход, не имеет определенного названия. Это обучение рассчитано на формирование творцов новых знаний, поэтому его иногда называют продуктивным, или творческим, обучением. В этом обучении студент и преподаватель находятся в процессе активного взаимодействия, и такое обучение можно назвать взаимно-активным. Другое название — проблемное обучение. Оно основано на идее, что мышление человека начинается там, где возникает проблемная ситуация, т. е. затруднение, требующее привлечения новых знаний для его преодоления. Самостоятельное приобретение и создание новых знаний — суть продуктивного типа обучения.

В этом пособии собраны задачи, рассчитанные именно на этот тип обучения. Задача, или проблема, — это определенная система знаний и доступной информации, в которой имеются несогласованные элементы и противоречивые соотношения, что вызывает у обучающегося потребность в преобразовании системы в новую для устранения несогласованности и противоречий. Разрешение проблемной ситуации, т. е. решение задачи, возможно с привлечением новой информации, сопоставления ее с имеющейся, созданием новых связей среди элементов системы знания, созданием новых идей, новой информации, выдвижением гипотез и формулированием выводов, правил, законов и, возможно, созданием новой научной теории.

Однако всегда следует помнить, что проблемное обучение может строиться на базе прочных основ знаний. Именно поэтому в настоящем пособии даны также и расчетные задачи, преследующие цель запоминания формул и операций, использование которых позволит в дальнейшем решать проблемные ситуации.

Советскими психологами доказано, что одним из самых действенных способов овладения знаниями является речь (устная или письменная). Чрезвычайно важно научиться пользоваться научным языком и

четко выражать свою мысль. Поэтому ход решения задачи, идеи, возникшие при решении, и выводы следует сжато излагать письменно или обсуждать на семинарских и практических занятиях.

До настоящего времени еще не удалось окончательно узнать, как решается новая задача, но выработаны многочисленные советы, как следует подходить к решению задачи.

Можно предложить следующую схему решения задачи. Тщательно ознакомьтесь с условием задачи, прочитав текст несколько раз. Найдите объяснения неизвестным терминам. Запишите условия и требования. Четко сформулируйте цель задачи. Поставьте перед собой вопрос — зачем эта задача предложена, что нового может дать решение задачи?

В условии задачи может быть одновременно избыток и недостаток информации. В связи с этим прежде всего выберите сведения, которые понадобятся для решения задачи, затем составьте список недостающих данных, которые вам предстоит найти в учебниках и справочных таблицах.

Путь окончательного решения задачи у каждого человека может быть различным, но в большинстве случаев используются некоторые общие приемы.

Рассмотрение отдельных предметов или фактов приводит к выводу, содержащему знание о всех этих объектах. Этот познавательный прием называется индукцией. Затем полученные общие выводы, правила или закономерности применяют к данному конкретному случаю. Этот познавательный прием называется дедукцией. Индукция и дедукция при решении сложных проблем могут многократно чередоваться.

При изучении сложного объекта его расчленяют на некоторые более мелкие для поиска связей между ними и получения выводов. Из большой системы выделяются элементы и конструируется структура связей между элементами. Задачу разбивают на несколько подпроблем и устанавливают взаимосвязь между ними. Эти мыслительные процессы носят общее название — анализ.

Далее некоторые выделенные элементы устраняются из системы, а из оставшихся и найденных не-

достающих элементов строится новая система. Из отдельных явлений строится одно общее явление. Из нескольких выводов формируется один всеохватывающий вывод. Название этих мыслительных процессов — синтез.

Условие предложенной вам задачи сформулировано преподавателем, способ мышления которого наверняка отличается от вашего. Поэтому переформулируйте условие задачи, чтобы оно точнее соответствовало вашему мыслительному укладу. Это часто делается бессознательно, но всегда помогает в поисках решения.

При решении задачи в буквальном смысле окунитесь в ее условие. Представьте себе, что вы действуете в условиях задачи и ищите выход из затруднения. Задайте себе как можно больше вопросов. Почему? Зачем? Каково влияние факторов? В чем состоит различие? Как это связано с предыдущими задачами? Иногда самостоятельное создание дополнительных трудностей при помощи вопросов и усложняющих условие задачи требований помогает быстрее и полнее решить основную проблему. Если при первом прочтении условий задачи она вам покажется нерешаемой, проговорите про себя содержательные задачи, начните словами формулировать различные вопросы и скоро вы почувствуете путь к решению задачи. Помните, речь про себя — важнейший прием решения любых проблем.

Очень часто решению задачи помогают различного рода аналогии, т. е. сходство предметов, явлений, процессов в каких-либо свойствах. Мысленно переберите в памяти случаи, хотя бы отдаленно напоминающие описание задачи, и, вспомнив, каким способом решались аналогичные задачи, попытайтесь перенести способ решения в данную ситуацию. Но в то же время имейте в виду, что при решении нестандартных задач прежний опыт может затруднить поиск решения и привести к неправильным результатам.

Процесс решения сложных проблем часто бывает связан с необходимостью распределения условий задачи (предметов или явлений) по группам с последующим внесением нового объекта в ту или иную

группу или удалением какого-либо объекта из сгруппированных данных.

В научной деятельности, как и при решении задач, чрезвычайно важно научиться методам систематизации и классификации. Систематизировать объекты — это значит расположить их в определенной последовательности, в определенном порядке. Расположите данные условия задачи в порядке увеличения или уменьшения численных значений какого-либо свойства (составьте таблицу или постройте график), при этом сразу же посмотрите, как изменяются в полученной последовательности численные значения других свойств. Выпадение численного значения свойства одного из объектов в полученной последовательности указывает на его аномальное поведение, объяснение причин которого и позволит решить проблему.

Классификация состоит в разнесении объектов по классам или группам (классифицирование). Основной принцип классификации — выделение некоторого признака или признаков и разделение объектов по отсутствию или принадлежности признака. При этом используется акт мышления, называемый сравнением. Сравнение состоит в попарном сопоставлении изучаемых объектов или отсутствия какого-либо существенного признака.

При помощи методов систематизации и классификации решаются задачи упорядоченного и системного описания множества объектов с выявлением связей между группами (классами) объектов и объектами внутри группы. В процессе систематизации и классификации часто обнаруживается избыток или недостаток информации для решения задачи. Эти же методы позволяют делать прогнозы относительно неизвестных объектов и закономерностей, например предсказывать свойства еще не полученных или не исследованных веществ, не осуществленных процессов. В пособии приведено несколько задач именно на развитие навыков выделения существенных признаков, сравнения объектов, их систематизацию и классификацию.

В будущей работе вам обязательно пригодятся навыки определения понятий, т. е. раскрытия содер-

жания понятия на основе указания существенных признаков предмета или классов предметов. Умение отыскивать существенные признаки в изучаемом объекте — один из самых эффективных подходов к решению поставленной проблемы и созданию умозаключения.

Во время поиска пути решения задачи старайтесь использовать все имеющиеся у вас знания, в том числе приобретенные в средней школе, почерпнутые из популярной научной литературы и, что очень важно, усвоенные при изучении других предметов. Постоянно переносите знания, полученные при изучении различных дисциплин, на решение проблем в данной научной области. Пользуйтесь знаниями из физики, математики, философии, биологии, геологии для решения химических задач и, наоборот, используйте химические знания при изучении других дисциплин.

При решении задач старайтесь привлекать сведения из самых различных разделов изучаемой дисциплины. Здесь вам несомненною помощь должно оказать знание содержания и структуры изучаемой науки. Так, общая химия имеет дело со следующими учениями: 1) о строении вещества, 2) о направлении химического процесса, 3) о скорости химического процесса и 4) о периодическом изменении свойств элементов и их соединений. Творческий подход к решению проблемы будет состоять в одновременном использовании знаний этих четырех учений. Вам встретится немало задач, когда для решения возникшей проблемы необходим многосторонний подход (использование знаний по строению вещества, химической термодинамики и кинетики и приложения предсказательной силы периодического закона Д. И. Менделеева). Можно посоветовать именно так подойти и к другим изучаемым наукам, чтобы при решении профессиональных задач пользоваться основными учениями наук.

Приучайте себя решать задачи нестандартными методами и делать новые выводы и формулировки. Наука непрерывно развивается, и учебник, только что вышедший в свет, уже устарел в некоторой мере по отношению к уровню развития науки на данный

момент. Научитесь объективно, научно обоснованно и доброжелательно критиковать авторов учебников. Среди задач пособия вы найдете некоторые утверждения, явно нуждающиеся в критической переработке.

Некоторые задачи этого пособия не имеют точного решения, и автор не знает окончательного ответа. Обратитесь к литературе. Поставьте этот вопрос на обсуждение во время семинарского занятия, и в дискуссии, вероятно, к вам придет его правильное решение.

Наконец, в пособии есть несколько наиболее трудных задач: дана таблица с данными и требуется найти проблему. Как перед человеком возникает проблема неизвестно, но хорошо известно, что человек, владеющий приемами умственной деятельности (даже в крайне малом объеме, рассмотренном выше), значительно легче обнаруживает среди разрозненных многочисленных данных проблему. Часто решить проблему легче, чем ее увидеть. Человек, способный ставить и объяснять проблемы — это человек с творческим мышлением.

В данном пособии умышленно отсутствуют ответы. Однако задачи построены так, что ответ может быть найден в условиях задач, расположенных рядом. Поэтому, если вы не уверены в правильности ответа, прочитайте несколько предыдущих и последующих задач. Это также поможет вам найти недостающие сведения.

Умения, приобретенные при решении химических задач, вы с успехом, может быть, сами того не подозревая, будете использовать в вашей будущей работе по специальности.

Решение задач — это искусство. Большинство людей не имеет врожденных способностей, они развиваются в течение жизни. Развить способности решения задач можно только одним путем — постоянно их решать.

## ПРЕДИСЛОВИЕ ДЛЯ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ

В последнее десятилетие проблема подготовки высшей школой высококачественного специалиста стала важнейшей социальной проблемой. В связи с этим постоянно изменяется содержание и методика преподавания учебных дисциплин, в том числе и общей химии. Задача формирования специалиста с развитым творческим мышлением особенно остро была поставлена и перед преподавателями кафедры общей химии химического факультета Московского университета. Работу возглавили зав. кафедрой общей химии проф. Е. М. Соколовская и зав. кафедрой педагогической психологии проф. Н. Ф. Талызина. Предлагаемое пособие по общей химии — один из результатов этой работы.

Единственный путь усвоения знаний и приобретения навыков творческого мышления у студентов первого курса — это деятельность, моделирующая научную, т. е. работа в лабораторном практикуме, самостоятельное решение задач и обсуждение проблем на семинарских занятиях.

Задачи, собранные в настоящем пособии, объединены названием «познавательные». Этим термином, возможно не совсем удачным, названы задачи, для решения которых необходимы поиск дополнительной информации, использование приемов творческого мышления и методов научного познания.

Задачи не охватывают материала всего курса общей химии, а служат примером ряда новых способов написания задач, отличных от широко используемых расчетных задач. В расчетных задачах перед студентом ставится задание подстановки всех имеющихся в условии задачи чисел в известную формулу и сравнение полученного численного ответа с отве-

том, помещенным в конце пособия. Задачи подобного типа способствуют запоминанию формул, которые легко найти в любой справочной литературе. Подобные задачи нужны для создания опорных знаний, но они не должны занимать много места в обучении.

На наш взгляд, можно рекомендовать следующую организацию работы с пособием. Заранее (на предыдущем занятии) преподаватель дает группе студентов решить одну общую для всех задачу и, кроме того, каждому студенту — еще по одной задаче индивидуально. Давать большее число задач нецелесообразно. Студенты должны изложить письменно решения задач на отдельных листах, которые преподаватель собирает за день до семинара. На семинарском занятии группа под руководством преподавателя обсуждает общую задачу, причем преподавателю, заранее изучившему решения студентов, значительно легче организовать дискуссию и проанализировать удачные и неудачные решения. На этом же семинаре разбираются наиболее интересные решения остальных задач. Использование отдельных листов с решением задач облегчает оценку выполненной студентами работы.

Письменная речь в виде решения задач и устная речь во время дискуссий на семинарах, как установлено советскими психологами, — один из самых мощных приемов усвоения знаний и развития творческих способностей. Поэтому роль семинаров, домашней подготовки и устных ответов во время проверочных контрольных заданий должна быть значительно усилена. Для организации дискуссии, как показывает наш опыт, во время лекции наиболее удобна аудитория из 40—60 человек, а на семинаре — 8—15 человек.

Преподаватель должен поощрять любой ответ, кроме абсурдного, и стараться обсуждение решений предоставлять самим студентам. Особо следует поощрять творческий, нестандартный подход к решению задачи.

В пособии отсутствуют однотипные задачи. Это исключает возможность обучения решению задач по образцам и показывает студентам огромное многообразие задач в реальной научно-исследовательской

работе. Многие задачи носят мировоззренческий характер. Формирование мировоззрения должно осуществляться постоянно, чтобы знания превратились в убеждения, а не остались формальными. Дискуссия на семинарском занятии или на лекции — самый удобный прием формирования мировоззрения.

В пособии имеется большое число вопросов, которые не имеют четкой формулировки и позволяют давать различные по широте и глубине содержания ответы. Вопросы преподаватель может использовать для организации проблемных лекций. Кроме того, можно предположить, что студенты в работе с задачами пособия, пытаясь найти правильный путь решения, будут читать вопросы изучаемой главы, что повысит их познавательные интересы.

При выборе задач для обсуждения или же при самостоятельном создании новых задач преподаватель должен помнить, что проблема, поставленная перед студентом, должна быть для него значимой, т. е. в какой-то степени связанной с его будущей деятельностью по специальности. Желательно, чтобы преподаватель каждый раз объяснял студентам, где и как подобного рода задачи будут встречаться в их будущей работе.

Применение системно-структурного подхода к определению содержания курса общей химии, метода проблемного обучения и соответствующая организация лекций, семинаров и домашней подготовки привели к большему развитию навыков мыслительной деятельности у студентов экспериментальных групп по сравнению со студентами контрольных групп, которым курс химии преподавался обычным информационным способом (конспектирование лекций, решение расчетных задач и т. п.).

При изучении эффективности новой структуры курса и новых методов преподавания студентам экспериментальных и контрольных групп предлагались задачи, требующие многостороннего подхода для решения. Результаты исследования (задача № 907 данного пособия) показали, что индекс использования основных учений науки (т. е. среднее число учений, привлекаемых для решения) у студентов экспериментальных групп составил 2,3 против 1,6 у

студентов контрольных групп. 30% студентов экспериментальных групп для ответа на вопрос о прохождении реакции сначала провели термодинамическое, а затем кинетическое изучение возможности ее протекания. В контрольных группах ни один студент не обнаружил подобного переноса структуры науки (химии) в метод решения задачи. Понятийный аппарат студентов экспериментальных групп также оказался значительно более развитым. Индекс числа понятий (среднее число использованных студентами научных понятий) в экспериментальных группах составил 7,8, а в контрольных группах только — 4,3.

Введение новых методов преподавания сопряжено с определенными трудностями. У ряда преподавателей может ощущаться недостаток теоретических знаний или отсутствие специальной педагогической подготовки. Поэтому внедрение новых методов обучения, в том числе развитие дискуссионного метода преподавания, проблемного обучения и, в частности, использование настоящих познавательных задач, должно проходить постепенно по мере роста квалификации преподавателя и уровня подготовки студентов. К пособию прилагается список литературы по теоретическим вопросам химии, психологии и методике обучения, что должно оказать необходимую помощь преподавателям.

Ответы или указания к решению задач могут быть высланы заинтересованным кафедрам после получения запроса на кафедру общей химии МГУ.

Принципы создания задач и их использование в учебном процессе опробованы при чтении лекций студентам и преподавателям вузов, на семинарских занятиях и в домашних заданиях. Задачи многократно обсуждались со слушателями факультетов повышения квалификации преподавателей. Тем не менее в содержании задач могут быть неточности самого различного характера. Следует заметить, что в пособии в связи с использованием различных литературных источников цифровые данные задач не согласованы между собой.

Все замечания с благодарностью будут приняты автором. Наш адрес: Москва, Ленинские горы, МГУ, химический факультет, кафедра общей химии.



## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

1. Как вы думаете, какова цель изучения химии? (Ответ оценивается по количеству наиболее существенных указаний.)

2. В одном из учебников дано следующее определение химии: «Химия — наука, занимающаяся изучением распространения, добычи и искусственного приготовления веществ; она изучает также их состав, свойства, превращения и, кроме того, те явления, причины и закономерности, которые находятся в связи с этими превращениями». Найдите недостатки или неточности этого определения. В чем его ограниченность? Расположите определяющие понятия по их значимости. Приведите собственное определение. В чем отличие химии от физики и биологии? В чем состоит их связь? Какова связь химии с математикой и другими науками? Какие пограничные (смежные) науки вам известны? Чем они занимаются? Посмотрите, как определяет науку в целом, а также химию, физику, биологию, философию и другие науки Большая советская энциклопедия.

3. Как вы думаете, что было раньше открыто Д. И. Менделеевым — периодический закон или периодическая система химических элементов?

4. Система — это такое множество, элементы которого взаимно влияют друг на друга и преобразуют друг друга. Укажите множества и системы среди следующих объектов: молекула; 10 молекул;  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул; газ при низком давлении, при высоком давлении; газ при низкой температуре, при высокой температуре; куча песка; одна песчинка; кристалл  $\text{SiO}_2$ ; молекула  $\text{SiO}_2$ ; молекула  $\text{O}_2$ ; атом кремния; атом кислорода. Когда, в зависимости от

цели рассмотрения объекта, система превращается в множество несвязанных элементов и наоборот?

5. Некоторая вещь делится до бесконечности. Бесконечное деление конечного по размерам тела приведет к заключению, что оно состоит из бесконечно большого числа бесконечно малых частиц, т. е. частиц, не имеющих размера. Тогда кажется невероятным, чтобы из не имеющих размера частиц получилось тело конечных размеров. В этом заключалась знаменитая теория атомов Демокрита, согласно которой каждая вещь состоит не из бесконечно большого, а только из очень большого числа весьма малых частиц. Из этого следует, что неверно, будто каждая вещь делима до бесконечности, т. е. существуют границы деления. Каково ваше мнение?

6. Каждое определение состоит из определяемого термина и определяющего выражения. Наиболее распространены определения через род и видовое отличие. В их определяющей части говорится о множестве предметов, к которому относится определяемый предмет, и указывается признак, по которому может быть выделен этот предмет. Дайте определение понятия «химический элемент». Откройте учебник по химии и проверьте, насколько правильно авторы строят определения.

7. Прежде химическим элементом называли некоторое вещество, которое нельзя разложить на составные части химической реакцией. В чем историческая ограниченность этого определения? Дайте правильное определение.

8. «В настоящее время химическим элементом называется вещество, все атомы которого обладают одним и тем же зарядом ядра», — можно прочитать в одном из пособий. В чем состоит неправильность этого определения?

9. Укажите в определении «Химический элемент — это вид атомов с одинаковым зарядом ядра» определяемый термин, определяющий термин, множество предметов, видовой признак.

10. «Химическое соединение — это сложное гомогенное вещество, свойства которого не могут быть непрерывно переведены в свойства одной из его составляющих частей изменением состава». Как понять

это определение, предлагаемое в одном из пособий?

11. Вы знаете, что молекулой называется наименьшая частица вещества, сохраняющая свойства всего вещества в целом. Какие из нижеприведенных свойств веществ можно использовать для подтверждения формулировки: плотность, цвет, энергия связи, дипольный момент, масса, твердость, угол между связями, энтальпия образования из атомов, энтропия, растворимость, вкус, цвет, межъядерные расстояния, скорость движения, размер, кинетическая энергия, температура, давление, магнитный момент. Если вы считаете, что предложенное выше определение молекулы неточно или неправильно, дайте свое собственное определение.

12. Дайте ваше собственное определение атома, молекулы и кристалла.

13. Перечислите те свойства кристаллического состояния, которые присущи только ему.

14. Разберите определение «Сложное вещество — это вещество, состоящее из разных атомов». Укажите определяемое, определяющее, множество предметов, видовой признак.

15. Всякое изложение какого-либо материала строится на последовательности определений. Сначала формулируются определения наиболее общих понятий, затем с их помощью определяются менее общие понятия, далее — более частные и т. п. Таким способом строится иерархия (подчиненность) определений в изложении. Распределите нижеперечисленные термины в иерархическом порядке: кислотный оксид, смесь, простое вещество, оксид, сложное вещество, основной оксид, элемент, молекула, атом, материя, вещество.

16. Любое научное понятие, не изменяя своего основного назначения и смыслового ядра, постоянно изменяется в сторону расширения и обогащения смысловой основы. Приведите все известные вам определения понятия «валентность». Укажите смысловое ядро понятия и покажите исторически изменяющуюся смысловую основу.

17. В одном из пособий по химии дано следующее определение металлов: «Металлы отличаются от неметаллов главным образом следующими харак-

терными свойствами. Металлы имеют своеобразный блеск (металлический блеск), который обусловлен их высокой отражательной способностью видимого света. Они обладают незначительной светопропускаемостью и даже в тонких слоях непрозрачны. Металлы обладают хорошей ковкостью, поэтому могут быть обработаны при помощи вальцов, пресса, молота и т. д. Однако прежде всего металлы отличаются высокой теплопроводностью и хорошей электропроводностью, причем их электропроводность возрастает с понижением температуры». Найдите неправильности в построении определения. Укажите главные и косвенные (вторичные) признаки металлов. Расположите признаки по их значимости. Предложите ваше собственное определение металлов.

18. Приведите характерные признаки металлов и неметаллов, которые могут быть использованы при построении определений металлов и неметаллов. Считаете ли вы целесообразным деление элементов на металлы и неметаллы?

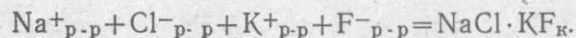
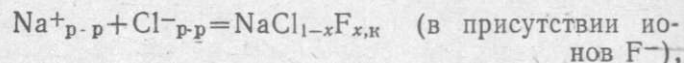
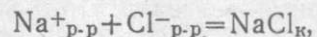
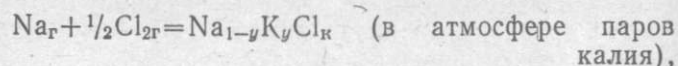
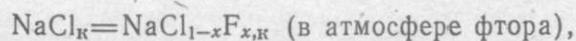
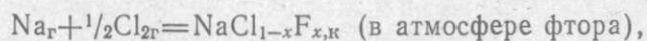
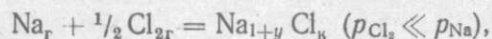
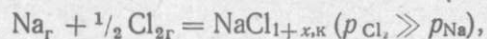
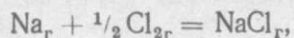
19. Дайте определение химической формулы. Какие сведения можно узнать из химической формулы?

20. Предельно кратко опишите порядок операций для установления формулы химического вещества по известному его составу (в %). Оценка производится по степени краткости и универсальности применения созданного вами предписания (это так называемый алгоритм действия). Если вам трудно это сделать по памяти, воспользуйтесь примером: при анализе медного колчедана найдено (в % по массе) 34,64% Cu, 30,42% Fe и 34,94% S. Написанный вами алгоритм проверьте, предложив решить задачу человеку, не знакомому с решением такого типа задач.

21. В одном учебнике дано следующее определение химической реакции: «Любая химическая реакция представляет собой некоторую совокупность процессов разрыва и образования химических связей». Какие реакции не подходят под это определение?

22. В некоторых учебниках закон постоянства состава формулируется так: «Состав химического со-

единения не зависит от способа его получения». Ниже приведено несколько реакций как подтверждающих это определение, так и несогласующихся с ним:



Примечание: значения  $x$  и  $y$  — чрезвычайно малы, знаки равенства в некоторых случаях поставлены условно. Предложите, как следует дополнить закон постоянства состава или дайте новую его формулировку.

23. Предложите различные способы классификации оксидов, кислот, оснований и солей. Какое из предложенных понятий можно считать самым общим?

24. Напишите как можно больше формул бинарных соединений водорода с различными другими элементами. Предложите различные признаки для классификации гидридов (предложите различные принципы классификации).

25. Ниже написаны формулы фосфорных кислот. Сгруппируйте их различным образом, пользуясь несколькими различными признаками. Укажите принципы классификации.

$\text{H}_3\text{PO}_3$  ортофосфористая,

$\text{H}_3\text{PO}_4$  ортофосфорная,

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  пиродифосфорная, дифосфорная,

$\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$  триметафосфорная,

$\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$  тетраметафосфорная,

$\text{HPO}_3$  метафосфорная,

$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  трифосфорная,

$\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$  тетрафосфорная,

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$  пиродифосфористая,

$\text{HPO}_2$  метафосфористая,

$\text{H}_3\text{PO}_2$  фосфорноватистая,

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  фосфорноватая.

## УЧЕНИЕ О СТРОЕНИИ ВЕЩЕСТВА

26. Как можно объяснить, что атомы, не имеющие противоположных зарядов, могут прочно соединяться?

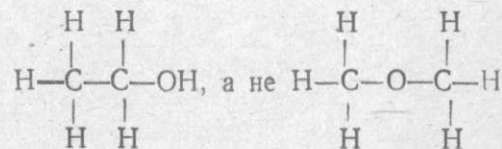
27. Постарайтесь предложить любые объяснения факту, что несмотря на взаимное отталкивание электронных орбиталей (как несущих одинаковые заряды) они все же притягиваются и образуют химические связи.

28. Предложите всевозможные объяснения тех фактов, что  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  существует, а  $\text{ClH}_7$  — нет,  $\text{N}_2\text{O}_5$  существует, а  $\text{NH}_5$  — нет и т. п. Оценка производится по числу предложенных объяснений.

29. Силы кулоновского притяжения ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}^-$  и  $\text{Cl}^+$  на одном и том же расстоянии одинаковые, однако структура  $\text{H}^+\text{Cl}^-$  более устойчива, чем  $\text{H}^-\text{Cl}^+$ . Из каких данных это следует?

30. Что выражает химическая структурная формула? Для какого состояния вещества она пригодна и почему?

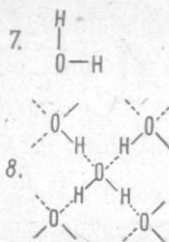
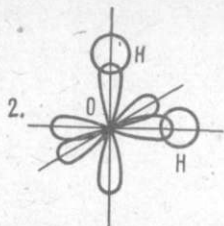
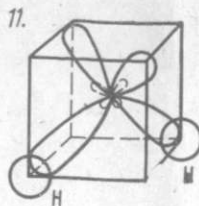
31. Каким наиболее простым способом можно доказать структурную формулу этилового спирта:



32. На рис. 1 изображены формулы воды (модели молекулы). Расположите формулы (модели) в порядке повышения их информативной емкости.

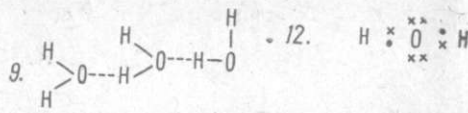
1.  $H_2O$

6.  $H-O-H$



3.  $HOH$

4.  $H-OH$



12.  $H \times \overset{\times \times}{\underset{\times \times}{O}} \times H$

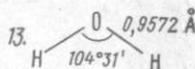
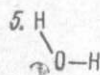
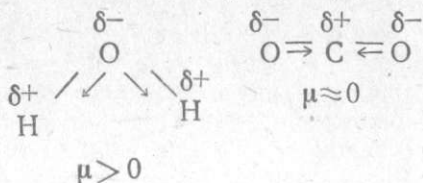


Рис. 1

33. Что означают следующие формулы:



34. В чем причина того, что аллотропные модификации простых веществ не известны у галогенов?

35. При температурах, близких к температуре кипения, измеренный объем газа всегда оказывается несколько меньше вычисленного. Почему?

36. Представьте себе, что существует восьмиатомная молекула, в которой каждый атом связан с тремя другими равными по длине связями. Предложите наиболее устойчивую конфигурацию такой молекулы.

37. В двух сосудах находятся газообразные  $HCl$  и  $NaCl$ . Будем медленно охлаждать сосуды. При

некоторых определенных температурах начинается конденсация веществ и образуются кристаллы  $HCl$  и  $NaCl$ . Опишите различия в процессах образования кристаллических  $HCl$  и  $NaCl$  и в характере образовавшихся кристаллов.

38. Сравните молекулы  $Cl_2$  и  $HCl$ . В частности, ответьте, в какой молекуле связь прочнее? От какой молекулы легче оторвать электрон (у какой молекулы более низкая энергия ионизации)?

39. Чем объяснить глубокое совпадение физических свойств веществ очень различного химического характера, таких, как  $CO$  и  $N_2$ ,  $CO_2$  и  $N_2O$ ?

40. При какой наибольшей длине волны излучения может произойти диссоциация молекулы хлора на атомы, если энергия связи в молекуле хлора 242,7 кДж/моль (58 ккал/моль).

41. Молекулы кислорода диссоциируют на атомы при облучении ультрафиолетовым светом с длиной волны  $2,4 \cdot 10^{-5}$  см. Вычислите энергию связи в молекуле кислорода.

42. Энергия связи  $C_2 = 144$ , а  $O_2 = 118$  ккал/моль. Почему молекула  $C_2$  не встречается в природе, ведь она прочнее?

43. Почему некоторые связи с участием фосфора прочнее связей с участием азота?

44. В молекуле  $O_2$  имеется два неспаренных электрона. Почему не образуется молекула  $O_4$ ?

45. В сильно сжатом или сжиженном кислороде обнаружены молекулы  $(O_2)_2$ . Какие силы ответственны за образование этих молекул?

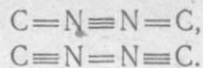
46. Межъядерное расстояние  $C-H$  в  $CH_4$  равно 1,093 Å, а расстояние  $C-D$  в  $CD_4$  равно 1,089 Å. Почему расстояние  $C-D$  меньше?

47. Какая структура более предпочтительна для молекулы  $SCO$ :



48. Почему молекула циана неустойчива и переходит в  $(CN)_2$ ? Какая связь образуется? Какой из формул  $(CN)_2$  вы бы отдали предпочтение:





49. Какую формулу вы предложите соединению HCNS ( $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}=\text{S}$ ,  $\text{H}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$  или другую)?

50. Формулы кислот  $\text{HOCl}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  можно изобразить цепочечными формулами:  $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$ ,  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{Cl}$ ,  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{Cl}$  и  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{Cl}$ . Какие имеются данные против этого?

51. Вещество с эмпирической формулой  $\text{H}_2\text{PO}_3$  диамагнитно. Укажите истинную формулу этого вещества.

52. Почему теплота испарения фтороводорода с уменьшением давления сильно возрастает?

53. Почему анион  $\text{HCl}_2^-$  неизвестен, а  $\text{HF}_2^-$  известен?

54. Почему водородная связь оказывает влияние на свойства  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HF}$ , но не оказывает заметного влияния на свойства  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HCl}$ ?

55. Почему среди неионных соединений бромиды имеют более высокие температуры кипения по сравнению с хлоридами, в то время как среди ионных соединений наблюдается противоположная картина?

56. Как объяснить тот факт, что производные этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$  имеют геометрические изомеры, тогда как производные этана  $\text{C}_2\text{H}_6$  их не имеют.

57. Энергия барьера вращения вокруг связи  $\text{C}-\text{C}$  в этане составляет 3 ккал/моль. Нарисуйте молекулу этана, отвечающую минимальному и максимальному энергетическим состояниям.

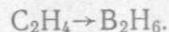
58. Предложите все возможные механизмы превращения цис-изомера в транс-изомер:



Какие связи разрываются в этом процессе?

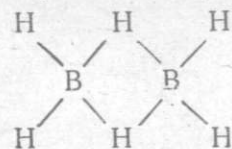
59. Почему  $\text{BH}_3$  димеризуется, а  $\text{CH}_4$  не способен к димеризации?

60. Ядро атома бора (формально) можно получить, отняв протон от ядра атома углерода. Представьте себе, что от атомов углерода в молекуле этилена отнимаются по протону, которые далее переводятся в виде атомов водорода в молекулу. В результате образуется молекула  $\text{B}_2\text{H}_6$ :

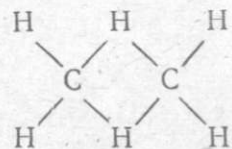


Опишите все те изменения, которые происходят между связями двух центральных атомов.

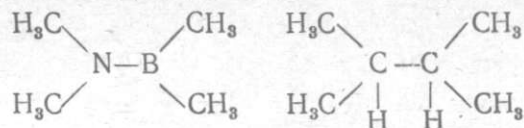
61. В молекуле  $\text{B}_2\text{H}_6$  связь между атомами бора осуществляется через атомы водорода:



Почему такая связь невозможна в молекуле  $\text{C}_2\text{H}_6$ :



62. Опишите все различия в строении молекул и в свойствах следующих веществ:



63. Почему магнитный момент молекулы

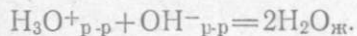


равен нулю, а молекулы



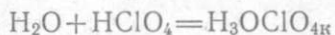
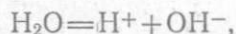
— 1,64?

64. Реакцию нейтрализации обычно записывают в виде уравнения



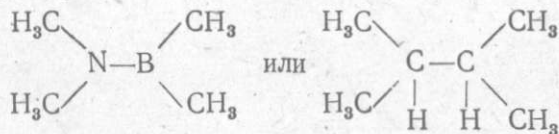
Почему не существует соединения  $(\text{H}_3\text{O})\text{OH}$ ? Почему два противоположнозаряженных иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  не способны к объединению в единую нейтральную частицу  $(\text{H}_3\text{O})\text{OH}$ ?

65. По аналогии со следующими реакциями с участием воды:

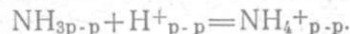
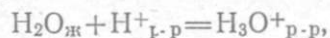


напишите реакции с участием  $\text{NH}_3$ .

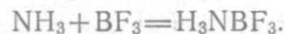
66. У какого из веществ будут более высокие температуры кипения и плавления:



67. Молекулы воды и аммиака взаимодействуют с ионами водорода:



Аммиак взаимодействует с  $\text{BF}_3$



Какова причина образования соединения  $\text{H}_3\text{NBF}_3$ ? Возможно ли образование аналогичного соединения между  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BF}_3$ ?

68.  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  можно представить как  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$ . При действии раствора аммиака ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) на раствор  $\text{CuSO}_4$  образуется комплексный ион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , а при действии раствором хлорида аммония этого не происходит. Почему?

69. Молекула гидразина  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ , подобно молекуле аммиака, способна присоединять один или два

протона и образовывать соли с кислотами (аналогичные  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Приведите примеры солей гидразиния.

70. Молекула гидразина  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ , подобно молекуле аммиака, способна присоединять протоны и образовывать соли с кислотами. Как и у аммиака, это связано с координационной четырехвалентностью аммиака. Гидразин, содержащий два координационно четырехвалентных атома азота, образует два ряда солей (соли гидразиния). Напишите примеры уравнений реакций.

71. Приведите все объяснения, почему соединения аммиака с водой теперь изображают не формулой  $\text{NH}_4\text{OH}$ , а  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (гидрат аммиака), но в то же время соединение хлороводорода с аммиаком, хлорид аммония, записывается в виде  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а не  $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$ .

72. По аналогии с составом ионов аммония и оксония напишите формулу фторония и предскажите изменения в их устойчивости.

73. Большинство природных аминокислот — «левовращающие» изомеры. Причины, почему природа выбрала в качестве основы жизни левое вращение оптических изомеров, до сих пор неизвестны. Предложите любые, но не абсурдные объяснения и обменяйтесь идеями со своими товарищами.

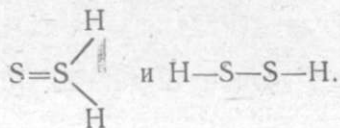
74. Почему  $\text{SF}_6$  существует, а  $\text{SH}_6$  — нет;  $\text{TiCl}_4$  существует, а  $\text{TiH}_4$  — нет? Поищите другие аналогичные примеры. В чем заключается главная причина этого явления?

75. Сделайте необходимые выводы из сопоставления межъядерных расстояний связей сера — кислород в следующих молекулах и ионах (табл. 1):

Таблица 1

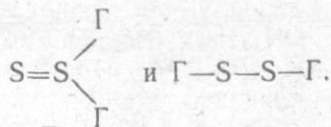
Молекула, ион	Межъядерное расстояние сера — кислород, Å
SO	1,49
SO <sub>2</sub>	1,43
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,44
Cl <sub>2</sub> SO	1,45
F <sub>2</sub> SO	1,41
F <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	1,37

76. Молекулу дисероводорода  $\text{H}_2\text{S}_2$  можно представить в виде двух формул:



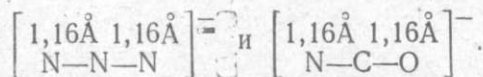
Какой формуле вы отдадите предпочтение?

77. Молекулу галогенида серы типа  $\text{S}_2\text{G}_2$  можно представить в виде двух формул:



Какой формуле вы отдадите предпочтение, почему?

78. В ионах  $\text{N}_3^-$  и  $\text{NCO}^-$  все межъядерные расстояния одинаковы:



Приведите все кажущиеся вам разумными объяснения.

79. Парамагнетизм газообразного  $\text{NO}_2$  сильно уменьшается при понижении температуры с одновременным ослаблением окраски. Почему?

80. Приведите все возможные способы доказательства, что вещество типа  $\text{ЭO}_2$ , или пероксид, или диоксид.

81. По аналогии с равновесием



напишите уравнение равновесия в пероксиде водорода.

82. Будет ли хлорид натрия растворяться в жидком пероксиде водорода?

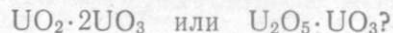
83. Диэлектрическая постоянная пероксида водорода равна 93 (при 298 К). Такая высокая диэлектрическая постоянная означает, что пероксид

водорода должен быть прекрасным ионизирующим растворителем. Однако в качестве такового он не используется. Почему?

84. Почему молекула  $\text{C}(\text{OH})_4$  (или  $\text{H}_4\text{CO}_4$ ) не существует? Ведь четырехвалентное состояние углерода самое устойчивое, а связь  $\text{C}-\text{OH}$  очень распространена и энергетически выгодна.

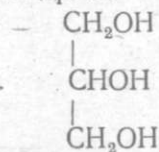
85. Почему молекула  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  существует, хотя термодинамически она менее выгодна, чем  $\text{Cl}_2\text{O}$  и  $3\text{O}_2$ ?

86. Какая формула оксида урана  $\text{U}_3\text{O}_8$  более вероятна:

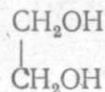


87. У какого из соединений —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  — выше температура кипения?

88. Вязкость глицерина



в 75 раз выше вязкости этиленгликоля

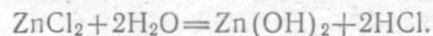


Какова причина столь сильного различия в вязкости?

89. Большинство углеводов, благодаря группам  $\text{OH}$  прекрасно растворяются в воде. Однако целлюлоза, самый распространенный из полисахаридов, в воде не растворима и очень устойчива к гидролизу. Почему? Ведь макромолекула целлюлозы состоит из множества остатков глюкозы, каждый из которых содержит три  $\text{OH}$ -группы.

90. Этиловый спирт кипит при  $78^\circ\text{C}$ . Почему температура кипения этилмеркаптана  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  ниже ( $37^\circ\text{C}$ )?

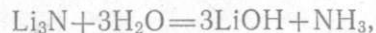
91. Хлорид цинка гидролизует по уравнению



Напишите по аналогии уравнение реакции взаимодействия диметилцинка  $Zn(CH_3)_2$  с водой. Укажите главные отличия в этих двух реакциях.

92. Напишите уравнение реакции гидролиза  $IBr$ , считая, что йод в этом соединении является электроположительной составной частью.

93. На основании реакций гидролиза соединений азота сделайте вывод о характере связей в них:



Напишите уравнения реакций гидролиза  $Mg_3N_2$ ,  $AlN$ ,  $Si_3N_4$ ,  $P_3N_5$ ,  $S_4N_4$ .

94. Сернистые соединения азота при гидролизе выделяют аммиак и образуют кислородные кислоты серы. Напротив, при гидролизе сульфидов фосфора наряду с кислородными кислотами фосфора образуется сероводород. О чем это говорит? Какие можно сделать выводы о распределении электронных плотностей у N и P?

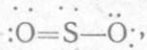
95. Предложите все возможные объяснения, почему при взаимодействии  $NO_2$  с водой не образуется кислота, с тем же валентным соединением азота, а образуется смесь азотистой и азотной кислот.

96. Дипольные моменты молекул  $CO_2$  и  $CS_2$  равны нулю. Почему дипольный момент молекулы  $COS$  довольно высок ( $1,98 D$ )?

97. Дипольный момент молекулы воды равен  $1,86 D$ , а молекулы углекислого газа нулю. Объясните эти факты. Нарисуйте схемы молекул, указав векторами дипольные моменты (принято направление от минуса к плюсу).

98. Предскажите характер изменения дипольных моментов в рядах  $CH_3Cl - CH_2Cl_2 - CHCl_3$  и  $SiH_3Cl - SiH_2Cl_2 - SiHCl_3$ .

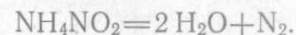
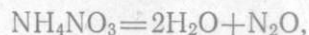
99. Иногда формулу  $SO_2$  изображают так:



но в этом изображении две связи не одинаковы и не равноценны. В действительности связи энергетически равноценны. Предложите любые способы

описания молекулы  $SO_2$ , позволяющие выйти из этого затруднения.

100. Каковы причины столь различного поведения солей аммония при нагревании:



101. В табл. 2 приведены свойства двух изомеров  $C_2H_6O$ . Предложите их структурные формулы.

Таблица 2

Свойство	I	II
$t_{пл}, ^\circ C$	-114	-141
$t_{кип}, ^\circ C$	78,3	-24,8
Дипольный момент, $D$	1,68	1,29
Растворимость в воде	неограниченная	ограниченная
Взаимодействие с металлическим натрием	1 моль Na выделяет 11,2 л $H_2$	не реагирует

102. Пример первичного, вторичного и третичного спиртов:



Сформулируйте определения первичных, вторичных и третичных спиртов. Воспользовавшись примерами первичных, вторичных и третичных спиртов, приведите примеры первичных, вторичных и третичных аминов. Дайте определения этих аминов.

103. Чем объяснить, что  $LiCl$  в противоположность хлоридам других щелочных металлов растворим в спиртах и даже в глицерине и ацетоне?

104. Раньше озон принимали за высший оксид водорода. Как можно было совершить такую ошибку?

105. Чтобы получить  $FeCl_2$  над раскаленным железом пропускают хлороводород, а не хлор. Почему?



106. Почему при действии на олово соляной кислоты образуется  $\text{SnCl}_2$ , а при обработке хлором —  $\text{SnCl}_4$ ?

107. Объясните, почему хромовая кислота имеет формулу  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , а урановая —  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  и образует соли уранила  $\text{UO}_2\text{X}_2$ .

108. Обычно соли бывают прочнее соответствующих кислот. Почему? (Например:  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  и  $\text{KNO}_2$  и т. п.).

109. Приведите примеры взаимодействия неорганических кислот между собой с образованием солей. Каковы причины такого типа взаимодействия?

110. Приведите как можно больше фактов, указывающих на равноценность всех связей в молекуле метана.

111. Выберите из нижеприведенных признаков тетраэдра необходимые:

1. Четыре грани.
2. Каждая грань представляет собой правильный треугольник.
3. Площади граней равны.
4. Расстояния между вершинами равны.
5. Расстояния от центра до вершин равны.

112. Выберите необходимые признаки геометрической конфигурации молекулы  $\text{CH}_4$ :

1. Все углы  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$  равны.
2. Все межъядерные расстояния равны.
3. Все расстояния между вершинами тетраэдра равны.

113. В молекуле  $\text{P}_4$  атомы фосфора расположены в вершинах правильного тетраэдра. Каково состояние гибридизации электронных орбиталей фосфора?

114. Приведите по возможности большее число доказательств равноценности всех связей  $\text{C}-\text{C}$  в молекуле бензола.

115. Что общего имеется в структурах молекул  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_4$  и ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ .

116. Углы между связями в газообразных молекулах гидридов VI группы равны:  $\text{H}_2\text{O}=105^\circ$ ,  $\text{H}_2\text{S}=92^\circ$ ,  $\text{H}_2\text{Se}=91^\circ$  и  $\text{H}_2\text{Te}=89,5^\circ$ . Объясните углы между связями и причины их изменения при переходе вниз по подгруппе.

117. Наружные электроны атомов  $\text{C}$ ,  $\text{N}$  и  $\text{O}$  в молекулах  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  находятся в  $sp^3$ -гибридном состоянии. Углы между связями в этих молекулах уменьшаются:

$$\text{H}-\text{C}-\text{H}=109,5;$$

$$\text{H}-\text{N}-\text{H}=107,0;$$

$$\text{H}-\text{O}-\text{H}=104,5^\circ.$$

Объясните причину уменьшения углов в этом ряду молекул.

118. Молекулу  $\text{HF}$  можно представить в виде двух моделей: 1) без гибридизации, 2) с  $sp^3$ -гибридизацией электронных орбиталей фтора. Изобразите в виде рисунков эти модели. Какой модели следует отдать предпочтение?

119. Почему углерод в отличие от кремния в структуре  $\text{CO}_2$  не имеет тетраэдрической конфигурации?

120. Укажите существенные признаки сходства и различия молекул  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{BF}_3$ .

121. В молекулах  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  электронные уровни атомов  $\text{C}$ ,  $\text{N}$  и  $\text{O}$  находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, однако углы между связями различны:  $\text{CH}_4=109,5^\circ$ ,  $\text{NH}_3=107,3^\circ$  и  $\text{H}_2\text{O}=104,5^\circ$ . Как это объяснить?

122. Молекулы  $\text{NH}_3$  и  $\text{NF}_3$  имеют одинаковые геометрические конфигурации. Однако их дипольные моменты сильно различаются:  $1,5D$  у  $\text{NH}_3$  и  $0,2D$  у  $\text{NF}_3$ . Приведите все возможные объяснения.

123. На основании чего можно сделать выбор между плоскостной и пирамидальной структурами для молекул  $\text{BF}_3$  и  $\text{NF}_3$ . В чем причина различия структур? Предскажите углы между связями.

124. Каковы причины, что молекула  $\text{BeF}_2$  линейна, а молекула  $\text{MgF}_2$  — нет?

125. Молекула  $\text{NF}_3$  представляет собой тригональную пирамиду с атомом азота в вершине. Угол  $\text{F}-\text{N}-\text{F}=103^\circ$ . Каково состояние гибридизации азота? Фторид азота — очень устойчивое соединение. Несмотря на то что  $\text{NH}_3$  также довольно устойчивое вещество,  $\text{NH}_2\text{F}$  и  $\text{NHF}_2$  чрезвычайно взрывчаты. Другие галогениды азота  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{NBr}_3$  и  $\text{NI}_3$  также

чрезвычайно взрывчаты. Попробуйте объяснить причины такого поведения этих веществ.

126. На рис. 2 даны (без масштаба) энергии различных типов гибридизации. Почему орбитали  $sp^3d$  неравноценны, а орбитали  $sp^3d^2$  равноценны?

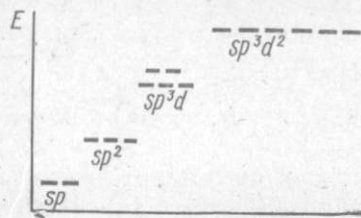


Рис. 2

127. В табл. 3 даны сведения об углах между связями и состояниями гибридизации центрального атома в молекулах некоторых гидридов II и III периодов. Предскажите состояния гибридизации электронных орбиталей атомов фтора и хлора в молекулах HF и HCl.

Таблица 3

II период			III период		
Молекула	угол	гибридизация	молекула	угол	гибридизация
CH <sub>4</sub>	109,5	$sp^3$	SiH <sub>4</sub>	109,5	$sp^3$
NH <sub>3</sub>	107,3	$sp^3$	PH <sub>3</sub>	93,3	нет
H <sub>2</sub> O	104,5	$sp^3$	H <sub>2</sub> S	92,3	нет

128. Углы между связями у гидридов элементов V группы изменяются в следующей последовательности: NH<sub>3</sub>=107,3°; PH<sub>3</sub>=93,3°; AsH<sub>3</sub>=91,8°; SbH<sub>3</sub>=91,3°. Как объяснить резкое отличие в углах у молекул NH<sub>3</sub> и PH<sub>3</sub>? Чем объясняется уменьшение углов при переходе вниз по подгруппе?

129. Молекулы CГ<sub>4</sub> имеют тетраэдрическое строение, СОГ<sub>2</sub> и CSG<sub>2</sub> — треугольное, СО<sub>2</sub>, COS, CS<sub>2</sub> — линейные молекулы. Какое гибридное состояние электронных уровней атома углерода в этих молекулах?

130. Молекула NH<sub>3</sub> имеет форму пирамиды. Молекула BH<sub>3</sub> плоская. При их взаимодействии образуется молекула H<sub>3</sub>NBF<sub>3</sub>. Предскажите геометрию этой молекулы.

131. Молекула хлорида бора BCl<sub>3</sub> имеет плоскую структуру, а хлорида азота NCl<sub>3</sub> — пирамидальную. Какова причина?

132. Молекула N<sub>3</sub>H линейна. Каково гибридное состояние азота в этой молекуле? Какова конфигурация молекулы азида аммония (NH<sub>4</sub>)N<sub>3</sub>?

133. Углы между связями в молекулах гидридов и фторидов азота и кислорода приведены ниже: NH<sub>3</sub>=107°; NF<sub>3</sub>=102°; H<sub>2</sub>O=104,5°; F<sub>2</sub>O=101,5°. Почему углы между связями в молекулах фторидов меньше, чем у гидридов?

134. Молекула TiF<sub>4</sub> имеет тетраэдрическую структуру. Предскажите тип гибридизации электронных орбиталей титана.

135. Какова гибридизация электронных орбиталей в ионе I<sub>3</sub><sup>-</sup>, если он линейен.

136. Объясните причины различных углов между связями в следующих соединениях фосфора:

а) в PCl<sub>3</sub> угол Cl—P—Cl равен 91°;

б) ион PCl<sub>4</sub><sup>+</sup> имеет тетраэдрическую структуру;

в) ион PCl<sub>6</sub><sup>-</sup> имеет октаэдрическую структуру.

Предскажите структуру молекулы PCl<sub>5</sub>.

137. В табл. 4 собраны сведения о строении молекул галогенидов главной подгруппы II группы МГ<sub>2</sub> (л — линейная, у — угол между связями не равен 180°). Сделайте как можно больше выводов после ее изучения.

Таблица 4

	F	Cl	Br	I
Be	л	л	л	л
Mg	у	л	л	л
Ca	у	л	л	л
Sr	у	у	л	л
Ba	у	у	у	у

138. В табл. 5 даны углы между связями, энергии связей и межъядерные расстояния в молекулах этана, этилена и ацетилена. Предскажите состояние гибридизации электронных орбиталей атомов углеро-

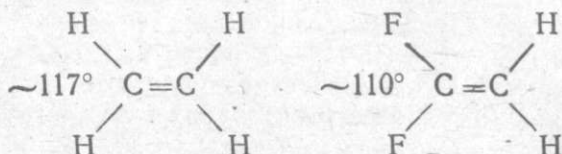
Таблица 5

Молекула	$\angle \text{HCC}, ^\circ$	$\Delta H_{\text{св}} \text{ C-C}$		C—C, Å
		ккал/моль	кДж/моль	
$\text{C}_2\text{H}_6$	109,5	78	327	1,54
$\text{C}_2\text{H}_4$	120	140	586	1,34
$\text{C}_2\text{H}_2$	180	193	808	1,20

да и тип связи между атомами углерода. Попытайтесь наглядно изобразить эти молекулы.

139. В молекуле этилена валентные электроны углерода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Угол между связями H—C—C равен  $121,5^\circ$ , а не  $120^\circ$ . Объясните причину.

140. Как объяснить, что в молекулах этилена и 1,1-дифторэтилена



угол HCH больше угла FCF?

141. Объясните, почему в молекуле этана  $\text{C}_2\text{H}_6$  атомы водорода одной метильной группы расположены над промежутками между атомами водорода другой (рис. 3, а), в то время как в молекуле этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$  (рис. 3, б) атомы водорода одной группы  $\text{CH}_2$  расположены точно над атомами водорода дру-

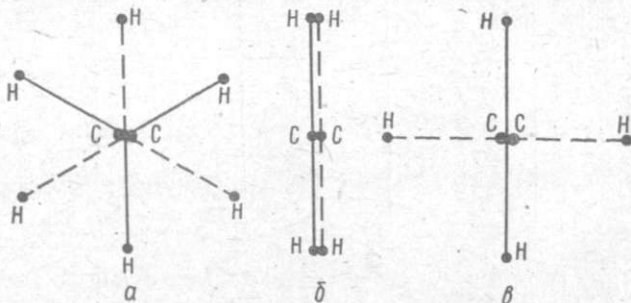


Рис. 3

гой (расположение, изображенное на рис. 3, в неизвестно).

142. Из трех изомеров  $\text{C}_4\text{H}_8$  один имеет дипольный момент  $\mu=0,3D$ . Какова его структурная формула?

143. Как вы считаете, какая из двух задач сформулирована научно и методически более правильно а. В молекуле  $\text{CH}_4$  электронные орбитали атома углерода находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Каковы углы между связями?

б. В молекуле  $\text{CH}_4$  углы между связями равны по  $109,5^\circ$ . Каково состояние гибридизации электронных орбиталей атома углерода?

144. Приведите как можно больше фактов, указывающих на существование молекулярных орбиталей.

145. Укажите различия между атомной орбиталью и молекулярной орбиталью.

146. В табл. 6 собраны данные по энергиям связи, межъядерным расстояниям и магнитным свойствам двухатомных молекул II периода. Сделайте как

Таблица 6

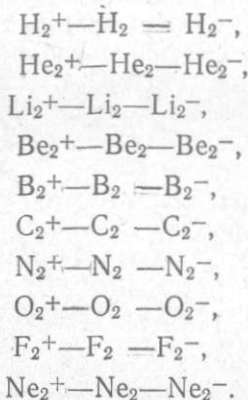
Молекула	$\Delta H$ связи		$l, \text{Å}$	Магнитные свойства
	ккал/моль	кДж/моль		
$\text{Li}_2$	25,5	106,8	2,67	диамагнитная
$\text{Be}_2$	0 или 13,0	0 или 54,4	$\infty$ или?	—
$\text{B}_2$	65,5	274,2	1,59	парамагнитная
$\text{C}_2$	144,1	603,3	1,24	диамагнитная
$\text{N}_2$	225,1	924,4	1,10	диамагнитная
$\text{O}_2$	118,0	494,0	1,21	парамагнитная
$\text{F}_2$	37,0	154,9	1,42	диамагнитная
$\text{Ne}_2$	0	0	—	—

можно больше выводов. Представьте данные графиками. Как на основании этих данных показать не-

обходимость использования метода молекулярных орбиталей для описания этих молекул?

147. Почему молекула  $\text{H}_2^+$ , содержащая только один электрон связи, более стабильна, чем молекула  $\text{Li}_2$ , в которой связь образуется двумя спаренными электронами?

148. В рядах следующих молекул и ионов выберите те частицы, у которых наиболее высокая энергия связи:



149. Назовите двухатомные молекулы элементов I и II периодов, у которых: а) отрыв электрона приводит к усилению связи, б) прибавление электрона приводит к ослаблению связи. Объясните причины. Нарисуйте энергетические диаграммы молекулярных орбиталей ионов и молекул. Предскажите магнитные свойства ионов и молекул.

150. Молекулы  $\text{O}_2$  и  $\text{NO}$  имеют четное число электронов. Молекула  $\text{NO}$  парамагнитна. Каковы магнитные свойства молекулы  $\text{O}_2$ ?

151. Объясните, почему отрыв одного электрона от молекулы  $\text{CO}$  приводит к ослаблению связи, а от молекулы  $\text{NO}$  — к ее упрочению.

152. Чем выше давление, тем слабее парамагнетизм кислорода. При высоких температурах парамагнетизм также исчезает. Почему?

153. Вопрос о существовании молекулы  $\text{H}_3$  до сих пор не решен. Однако ион  $\text{H}_3^+$  обнаружен. Чем

объяснить большую устойчивость иона  $\text{H}_3^+$  по сравнению с молекулой?

154. Часто в учебниках говорят, что электронные оболочки ионов и атомов могут деформироваться под действием сил других атомов, ионов или молекул. Как можно это явление описать, пользуясь представлением об энергетических уровнях?

155. Слово «поляризация» используется для обозначения многочисленных явлений. Нельзя ли явление «поляризация» назвать другими терминами?

156. Согласно методу молекулярных орбиталей образование молекул  $\text{Be}_2$ ,  $\text{Mg}_2$ ,  $\text{Ca}_2$  и других невозможно, так как в них имеет место равенство числа связывающих и разрыхляющих электронов. Тем не менее молекулы  $\text{Mg}_2$  и  $\text{Ca}_2$  обнаружены, а существование молекул  $\text{Be}_2$  и  $\text{Sr}_2$  ставится под сомнение. В табл. 7 приведены энергии диссоциации молекул. Нет убедительного объяснения этому явлению. Дайте ваше объяснение приведенным числам и характеру изменения энергии диссоциации, предполагая две различные энергии диссоциации  $\text{Be}_2$ .

Таблица 7

Молекула	Энергия диссоциации, кал/моль
$\text{Be}_2$	0 или 14 000
$\text{Mg}_2$	7200
$\text{Ca}_2$	5520
$\text{Sr}_2$	0
$\text{Ba}_2$	0

157. Сформулируйте правило построения энергетических диаграмм молекулярных орбиталей двухатомных молекул, состоящих из разных атомов.

158. Перечислите преимущества и недостатки метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей.

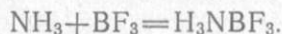
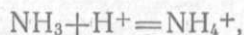
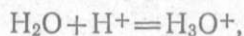
159. Перечислите типы связей (в порядке их значимости), ответственных за образование связи между 1) двумя нейтральными частицами, 2) нейтральной частицей и заряженной и 3) двумя заряженными частицами.

160. Ниже записаны формулы различных соединений:

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fe(CN) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> O	Fe(CN) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
SO <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>
CuSO <sub>4</sub>	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Fe(CO) <sub>5</sub>	Na[Zn(OH) <sub>3</sub> ]
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Ni(CO) <sub>4</sub>	KI <sub>3</sub>
K <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	CO	Mn(CO) <sub>5</sub>
KCN	NH <sub>4</sub> OH	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]SO <sub>4</sub>

Предложите способы классификации соединений.

161. Укажите общие признаки реакций:

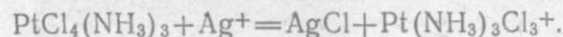
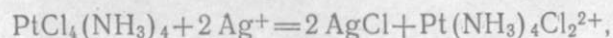
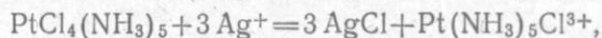


162. При взаимодействии CaCl<sub>2</sub> и TiCl<sub>4</sub> образуется комплексная соль Ca[TiCl<sub>6</sub>]. Почему именно так записан состав этого вещества, а не Ti[CaCl<sub>6</sub>]?

163. Безводный хлорид хрома CrCl<sub>3</sub>, присоединяя аммиак, может образовать две соли: CrCl<sub>3</sub>·5NH<sub>3</sub> и CrCl<sub>3</sub>·6NH<sub>3</sub>. Напишите координационные формулы этих солей, учитывая, что из раствора одной соли нитрат серебра осаждает весь содержащийся в ней хлор, а из раствора другой — только 2/3 входящего в ее состав хлора.

164. Известны две комплексные соли кобальта, отвечающие одной и той же формуле CoClSO<sub>4</sub>. Различие между ними состоит в том, что раствор одной соли дает с хлоридом бария осадок сульфата бария, но не дает с нитратом серебра. Раствор другой соли, наоборот, образует осадок с нитратом серебра, но не образует с хлоридом бария. Напишите координационные формулы обеих солей.

165. Ниже написаны реакции образования осадка хлорида серебра:



В растворе PtCl<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> осадок AgCl не образуется. Сформулируйте как можно больше выводов.

166. Обычно ступенчатую диссоциацию комплексных ионов пишут так:



Чему равно координационное число никеля в ионах, образующихся при диссоциации комплекса (в водных растворах)?

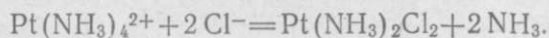
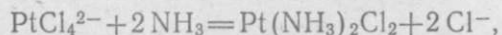
167. В табл. 8 показано поведение в водных ра-

Таблица 8

№	Состав	Число молей AgCl, осаждаемых нитратом серебра (на 1 моль ионов платины)	Электропроводимость, примерно совпадающая с электропроводимостью водных растворов солей той же концентрации
1	PtCl <sub>2</sub> ·2KCl	0	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
2	PtCl <sub>4</sub> ·6NH <sub>3</sub>	4	BaCl <sub>2</sub> +KCl
3	PtCl <sub>4</sub> ·2KCl	0	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
4	PtCl <sub>2</sub> ·4NH <sub>3</sub>	2	BaCl <sub>2</sub>
5	PtCl <sub>4</sub> ·5NH <sub>3</sub>	3	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
6	PtCl <sub>4</sub> ·KCl·NH <sub>3</sub>	0	KCl
7	PtCl <sub>2</sub> ·2NH <sub>3</sub>	0	H <sub>2</sub> O
8	PtCl <sub>4</sub> ·3NH <sub>3</sub>	1	KCl
9	PtCl <sub>4</sub> ·2NH <sub>3</sub>	0	H <sub>2</sub> O
10	PtCl <sub>2</sub> ·3NH <sub>3</sub>	1	KCl
11	PtCl <sub>4</sub> ·4NH <sub>3</sub>	2	BaCl <sub>2</sub>
12	PtCl <sub>2</sub> ·KCl·NH <sub>3</sub>	0	KCl

створах соединений платины различного состава. Выведите координационные формулы соединений. Каково координационное число платины? Что является более сильным лигандом — NH<sub>3</sub> или Cl<sup>-</sup>? Сгруппируйте соединения по наиболее существенному признаку (какому?). Расположите соединения в последовательности, показывающей какие-либо зависимости.

168. Соль  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  можно получить двумя методами:



В первом случае образуется вещество оранжевого цвета, во втором — желтого. Вещества также различаются скоростью растворения и растворимостью (растворимость оранжевого — 0,25, желтого — 0,34 г в 100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ), дипольным моментом и другими свойствами. Приведите все возможные причины различия свойств. Каково строение молекул этих веществ — тетраэдрическое или плоское (квадрат)?

169. Комплекс  $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$  может быть получен в виде двух изомеров. Один — оранжевого цвета, другой — желтого. Они различаются по растворимости. Из растворов обоих веществ хлор осаждается нитратом серебра с различной скоростью. Какова структура этих солей? Тетраэдрическая или квадратная?

170. Наряду с координационным числом 6, чаще всего встречаются координационные числа 4 и 3. Почему не 2, 5 или 7?

171.  $\text{MgCl}_2$  образует с водой гидраты, содержащие 2, 4, 6, 8 и 12 молекул воды. Который наиболее устойчив и почему?

172. Объясните, почему сульфаты меди и никеля имеют состав  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

173. Каковы геометрические структуры комплексов с координационным числом 4 (все четыре лиганда должны быть энергетически равноценны)?

174. Обычно в комплексах с нейтральными лигандами координационное число выше, чем с заряженными. Например  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ . Почему?

175. Соединения  $\text{Pt}^{4+}$  обычно имеют октаэдрическую структуру, в то время как соединения  $\text{Pt}^{2+}$  имеют квадратную структуру. Объясните причину.

176. Еще до разработки метода рентгеноструктурного анализа было известно, что молекула  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  имеет структуру квадрата. Как это было доказано?

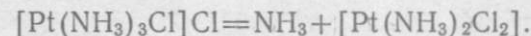
177. Устойчивость комплексных ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$  уменьшается в ряду лигандов  $\text{F}^- > \text{Cl}^- >$

$> \text{Br}^- > \text{I}^-$ , но для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  устойчивость комплексов в том же ряду лигандов изменяется в противоположном направлении:  $\text{I}^- > > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ . Укажите причины.

178. Единственный галогенид серебра, образующий гидрат, — это  $\text{AgF}$ . Соли  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  — безводные соли. Однако амины образуются со всеми солями серебра. Почему?

179. При обработке  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  аммиаком получается цис-изомер  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , а при обработке  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  хлорид-ионами — транс-изомер. Почему?

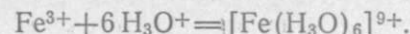
180. Лиганд  $\text{Cl}^-$  обладает более сильным транс-влиянием по сравнению с  $\text{NH}_3$ . Какой изомер  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  — цис- или транс-получается а) при действии  $\text{NH}_3$  на раствор  $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$  или б) в реакции



181. Объясните линейность комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

182. Почему комплексный ион  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  существует, а ион  $[\text{AlCl}_6]^{3-}$  не обнаружен?

183. Почему в кислых водных растворах не происходит вхождения ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  во внутреннюю сферу комплексов? Например, почему не наблюдается процесс:



184. Укажите различия в поведении солей  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4$  и  $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ .

## УЧЕНИЕ О НАПРАВЛЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

185. Укажите условия, когда справедливы выражения:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K,$$

$$\Delta G = \Delta H,$$

$$\Delta H = \Delta U,$$

$$\Delta G = \Delta F,$$

$$\Delta F^\circ = \Delta U^\circ - T\Delta S^\circ.$$

186. Предложите все возможные способы измерения температуры.

187. В изолированной системе находятся молекулы газа, непрерывно двигающиеся. Откуда они получают энергию? Не является ли это нарушением законов термодинамики? Не должны ли молекулы через некоторое время остановиться?

188. В калориметрической бомбе проводится определение теплоты сгорания некоторого вещества. Так как опыт проводится при постоянном объеме ( $\Delta V = 0$ ), то можно сделать вывод, что

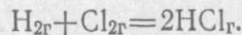
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U,$$

т. е.

$$\Delta H = \Delta U.$$

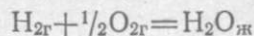
Укажите, почему этот вывод неверен.

189. В изолированной системе проходит реакция



Как изменяются внутренняя энергия, энтальпия и энтропия системы?

190. При стандартных условиях процесс



самопроизволен ( $\Delta G^\circ < 0$ ). Возможен ли этот процесс в изолированной системе?

191. Различные газы имеют различные теплоемкости (табл. 9), которые также зависят от способа их определения ( $V = \text{пост.}$ ,  $C_V$  или  $p = \text{пост.}$ ,  $C_p$ ). Сформулируйте как можно больше выводов и правил, на основании которых предскажите изобарные и изохорные теплоемкости  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_3$ . Сравните полученные данные со справочными. Объясните причины возможных расхождений.

192. В табл. 10 приведены примеры изобарных ( $p = \text{пост.}$ ) и изохорных ( $V = \text{пост.}$ ) теплоемкостей одноатомных, двухатомных и трехатомных газов. Какие выводы вы можете сделать при изучении этих данных?

Таблица 9

Газ	$C_p^\circ$		$C_V^\circ$	
	кал/моль·К	Дж/моль·К	кал/моль·К	Дж/моль·К
$\text{CO}_2$	8,88	37,2	10,87	45,5
$\text{H}_2$	6,89	28,8	8,88	37,2
He	5,00	20,9	6,99	29,3
HF	6,96	29,1	8,95	37,4
$\text{NO}_2$	8,88	37,2	10,87	45,5
CO	6,96	29,1	8,95	37,4
$\text{N}_2$	6,96	29,1	8,95	37,4
Ne	5,00	20,9	6,99	29,3
$\text{O}_2$	7,02	29,4	9,01	37,7
$\text{F}_2$	7,49	31,4	9,48	39,7
Ar	5,00	20,9	6,99	29,3
HCl	6,96	29,1	8,95	37,4
HI	6,97	29,2	8,96	36,4

Таблица 10

Газ	$C_{p, 298}^\circ$		$C_{V, 298}^\circ$	
	кал/моль·К	Дж/моль·К	кал/моль·К	Дж/моль·К
He	5,0	20,9	7,0	29,3
$\text{H}_2$	6,9	28,9	8,9	37,3
$\text{CO}_2$	8,9	37,3	10,9	45,6

193. В табл. 10 даны изобарные и изохорные теплоемкости газов (298 К). Как изменяются теплоемкости газов при увеличении числа атомов в молекуле? Как отличаются изобарные и изохорные теплоемкости? Каков смысл численного значения разностей двух теплоемкостей?

194. Для каких процессов применимы термодинамические потенциалы?

195. Молекулы  $\text{CH}_4$  и  $\text{CCl}_4$  имеют одинаковое тетраэдрическое строение. Теплоемкость какого вещества больше? Почему?

196. Имеется две системы. Одна, состоящая из 6 молекул, другая — из  $6 \cdot 10^{23}$  молекул. Укажите различия в свойствах этих двух систем. Первая система — суммативная, вторая — целостная. Не зная

определения этих терминов, тем не менее попытайтесь понять причины этих названий.

197. Имеется две системы. Одна состоит из очень большого числа камней, другая — из того же количества молекул. Укажите различия в свойствах этих систем.

198. Есть несколько равноценных формулировок второго начала термодинамики:

1. «Невозможно построить вечный двигатель второго рода».

2. «Невозможно построить машину, которая работала бы сколь угодно долго за счет энергии (теплоты) окружающей среды».

3. «Работу можно получить лишь путем выравнивания перепадов каких-либо параметров системы (температур, давлений, электрических потенциалов, концентраций и т. п.)».

4. «В замкнутой (не получающей извне энергии) системе прирост энтропии всегда положителен».

5. «Все самопроизвольно протекающие процессы в замкнутых системах идут в сторону наиболее вероятного состояния системы».

Выберите 1) наиболее общую формулировку, 2) формулировки, имеющие наибольшее значение в физике, химии, биологии, технике.

199. На рис. 4 изображен проект вечного двигателя. Стенки сосуда 1 пропускают только легкие молекулы воздуха (водород, гелий) и не пропускают тяжелые. Со временем в сосуде 1 давление повышается, и поршень 2 поднимается вверх. Когда он нажимает на кнопку 3, открывается кран 4, газ выходит из системы, поршень опускается вниз, кран закрывается, и все повторяется снова. Будет ли устройство работать?

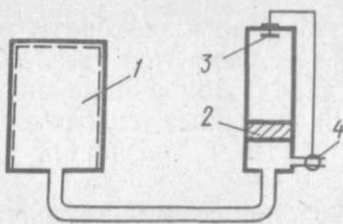


Рис. 4

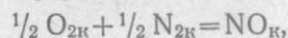
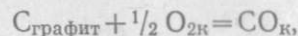
200. Почему размерности газовой постоянной  $R$ , теплоемкости  $C$  и энтропии  $S$  одни и те же?

201. Приведите все возможные объяснения причины роста энтропии при повышении температуры.

202. Почему при приближении к 0 К энтропии веществ стремятся к 0?

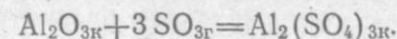
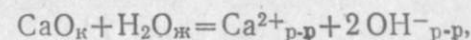
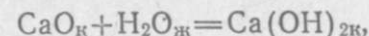
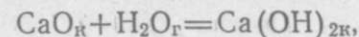
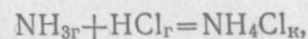
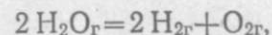
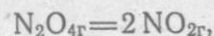
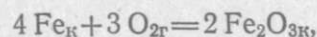
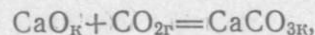
203. Предложите способ вычисления энтропии кристаллического NO при температуре абсолютного нуля. Вычислите энтропию  $S^\circ_{\text{NO}}$  при 0 К.

204. При приближении температуры к абсолютно нулю изменение энтропии в реакции обычно приближается к нулю. Однако имеются исключения из этого правила, например:



Для этих реакций даже при 0 К  $\Delta S \neq 0$ . Почему?

205. Предскажите знак изменения энтропии в следующих реакциях и проверьте предсказания расчетами:



206. Предскажите знак изменения энтропии в реакции:



Почему вещество устойчиво при стандартных условиях? Почему даже при повышении температуры скорость разложения не слишком велика?

207. У которого из веществ: этана, этилена или ацетилена при одинаковых  $T$  и  $P$  и одинаковых агрегатных состояниях больше энтропия?

208. Как изменяется энтропия резины при ее растяжении?



209. Рост давления (при обычной температуре) вызывает сильное уменьшение теплоемкости воды. Как это объяснить?

210. Чем объяснить самопроизвольное прохождение реакций с поглощением теплоты ( $\Delta H > 0$ )?

211. Назовите факторы, позволяющие смещать равновесие, не изменяя константы равновесия.

212. Назовите факторы, смещающие равновесие и изменяющие константу равновесия.

213. Для очень многих реакций при невысоких температурах  $\Delta H$  и  $\Delta U$  близки по значениям своих величин. Почему?

214. Принцип Ле Шателье иногда формулируется так: «Если на систему, находящуюся в равновесии, производится внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону той из двух противоположных реакций, которая ослабляет данное воздействие». Какое слово в данной формулировке лишнее? Укажите условия, которые должны обязательно находиться в формулировке. Постарайтесь предложить наиболее краткую и точную формулировку принципа.

215. Известно, что согласно принципу Ле Шателье влияние изменения температуры на равновесие определяется знаком и величиной теплового эффекта процесса. Почему влияние температуры обусловлено энтальпией процесса, а не энтропийным членом  $T\Delta S$ , ведь повышение температуры соответствует как росту самого члена  $T\Delta S$ , так и в большинстве случаев росту энтропии рассматриваемой системы.

216. Вычислите константы равновесия, отвечающие следующим значениям изменения изобарно-изотермического потенциала:  $\Delta G^\circ = -1000, -100, -10, -1, 0, +1, +10, +100, +1000$  (ккал/моль или кДж/моль). Как вы считаете, каковы пределы обнаружения прохождения реакций современными методами?

217. Пользуясь формулой  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  и считая, что  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  и  $K = P_{H_2O}$ , вычислите  $\Delta H$  и  $\Delta S$  процесса испарения воды. Все числовые данные вам известны.

218. Температура  $0^\circ\text{C}$  отвечает равновесию между

льдом и водой, насыщенной воздухом при давлении 1 атм (101 324 Па). При удалении из воды растворенного воздуха и при понижении давления до 4,5 мм рт. ст. (598,5 Па) температура равновесия между льдом и водой повышается на  $0,0076^\circ\text{C}$ . Можно ли на основании этих данных предсказать знак теплового эффекта взаимодействия молекул воздуха с водой?

219. Тройная точка йода находится при  $+116^\circ\text{C}$  и  $P_{I_2} = 90$  мм рт. ст. (11 970 Па). Как получить жидкий йод?

220. Как влияет изменение давления на равновесие в следующих системах:

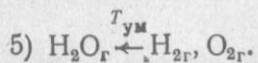
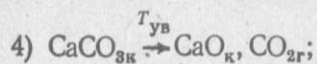
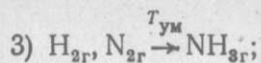
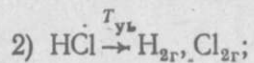
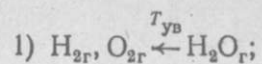
- 1)  $\text{H}_{2\text{г}}, \text{O}_{2\text{г}} - \text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$ ;
- 2)  $\text{H}_{2\text{г}}, \text{Cl}_{2\text{г}} - \text{HCl}_{\text{г}}$ ;
- 3)  $\text{NH}_{3\text{г}} - \text{H}_2\text{г}, \text{N}_{2\text{г}}$ ;
- 4)  $\text{HCl}_{\text{г}}, \text{O}_{2\text{г}} - \text{H}_2\text{O}_{\text{г}}, \text{Cl}_{2\text{г}}$ ;
- 5)  $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{к}}, \text{H}_{2\text{г}} - \text{Fe}_{\text{ж}}, \text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$ ;
- 6)  $\text{CH}_{4\text{г}}, \text{O}_{2\text{г}} - \text{CO}_{2\text{г}}, \text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$ ;
- 7)  $\text{CH}_{4\text{г}}, \text{H}_2\text{S}_{\text{г}} - \text{CS}_{2\text{г}}, \text{H}_{2\text{г}}$ ;
- 8)  $\text{CH}_{4\text{г}}, \text{H}_2\text{O}_{\text{г}} - \text{CO}_{2\text{г}}, \text{H}_{2\text{г}}$ ;
- 9)  $\text{CaCO}_{3\text{к}} - \text{CaO}_{\text{к}}, \text{CO}_{2\text{г}}$ ;
- 10)  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} - \text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$ ;
- 11)  $\text{H}_2\text{O}_{\text{к}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ .

221. Обычный водород состоит из 3 частей ортоводорода и 1 части параводорода (при комнатной температуре). Энтальпия превращения (при 0 К) составляет

$$o\text{-H}_2 = p\text{-H}_2, \Delta H = -0,337 \text{ ккал/моль (1,41 кДж/моль)}.$$

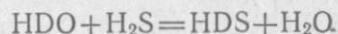
Как изменяется состав водорода при изменении температуры?

222. Ниже показано направление смещения равновесия при изменении температуры. Предскажите знак теплового эффекта и знак изменения энтальпии для каждой реакции:



Предложите несколько аналогичных примеров.

### 223. Равновесие



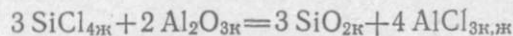
смещается вправо при повышении температуры. Как использовать реакцию для обогащения обычной воды тяжелой?

224. На некоторых старых заводах по производству аммиака, азотной кислоты и азотных удобрений можно наблюдать, как из труб в атмосферу выбрасывается газ желтого цвета. Объясните причину различной интенсивности его окраски в зависимости от времени года (лето и зима).

225. При повышении температуры объем газа возрастает. Как изменяется температура газа при увеличении его объема?

226. Приведите примеры процессов, которые протекают самопроизвольно, но без видимого изменения температуры, т. е. без поглощения или выделения теплоты.

### 227. Реакция



проходит настолько энергично, что хлорид кремния закипает. Как это объяснить?

228. При повышении температуры длина металлического стержня увеличивается. Как изменится температура металла при его сжатии (например, при ударе)? Как изменится его энтропия?

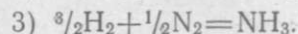
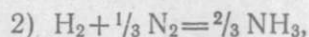
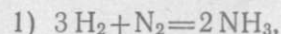
229. При повышении температуры длина резиновой полоски уменьшается. Как изменится темпера-

тура резиновой полоски при ее растяжении? Как изменяется энтропия полимерного материала при растяжении?

230. При окислении углерода кислородом образуются  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_2\text{O}_3$  (следы). Какие условия будут способствовать увеличению выхода  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  или  $\text{C}_2\text{O}_3$ ?

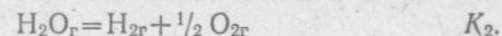
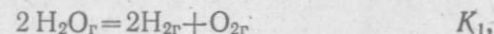
231. Давление паров брома и йода в присутствии индифферентных газов (например, азот, аргон) выше, чем при той же температуре без них. Почему?

232. Константа равновесия реакции образования аммиака из простых веществ может быть написана различными способами в зависимости от коэффициентов уравнения:

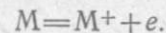


Будут ли численно различаться константы равновесия ( $T = \text{const.}$ )? Если будут, выведите математические соотношения между ними.

233. Как отличаются между собой константы равновесия реакции диссоциации воды в зависимости от способа написания уравнений:



234. Какие вам нужны данные для расчета константы равновесия процесса ионизации?



235. Вычислите константу равновесия реакции (298 K)



воспользовавшись энтропиями и массами атомов H и He (табл. 11) и помня, что 1 а. е. м. =  $9,3 \cdot 10^8$  эВ и 1 эВ =  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Дж.

236. Напишите константы равновесия образования из простых веществ жидкой и газообразной воды.

Таблица 11

Атом	<i>m</i> , а. е. м.	$S_{298}^{\circ}$ , кал/моль·К
H	27,40	1,00783
He	30,13	4,00260

237. Напишите выражение константы равновесия в следующих системах:

- 1)  $\text{CaO}_K, \text{CO}_{2Г} - \text{CaCO}_{3К}$ ;
- 2)  $\text{Fe}_K, \text{CO}_{2Г} - \text{Fe}_2\text{O}_{3К}, \text{CO}_Г$ ;
- 3)  $\text{Fe}_2\text{O}_{3К}, \text{CO}_Г - \text{Fe}_3\text{O}_{4К}, \text{CO}_{2Г}$ ;
- 4)  $\text{Fe}_2\text{O}_{3К}, \text{H}_{2Г} - \text{Fe}_Ж, \text{H}_2\text{O}_Г$ ;
- 5)  $\text{H}_2\text{O}_К - \text{H}_2\text{O}_Г$ ;
- 6)  $\text{NH}_4\text{HCO}_{3К} - \text{NH}_3, \text{CO}_{2Г}, \text{H}_2\text{O}_Г$ ;
- 7)  $\text{C}_{\text{алмаз}} = \text{C}_{\text{графит}}$ .

238. Предложите все возможные объяснения, почему концентрация вещества в кристаллическом или жидком состояниях не входит в выражение константы равновесия?

239. Восстановление оксида железа оксидом углерода в доменной печи проходит по уравнению реакции

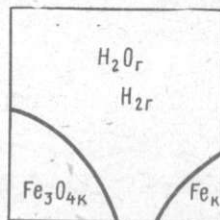
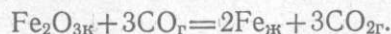
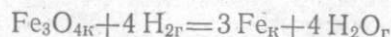


Рис. 5

Газ, выходящий из домы, содержит значительные количества неиспользованного оксида углерода. Предложите способы уменьшения содержания оксида углерода в выходящих газах и способы его дальнейшего использования.

240. В одной из книг равновесие



изображено схемой (рис. 5). В чем неточность (неправильность) данной схемы?

241. Найдите зависимость между константами равновесия следующих реакций:

- 1)  $\text{Fe}_3\text{O}_{4К} + \text{H}_{2Г} = 3\text{FeO}_К + \text{H}_2\text{O}_Г$   $K_1$ ,
- 2)  $3\text{FeO}_К + 3\text{H}_{2Г} = 3\text{Fe}_К + 3\text{H}_2\text{O}_Г$   $K_2$ ,
- 3)  $\text{Fe}_3\text{O}_{4К} + 4\text{H}_{2Г} = 3\text{Fe}_К + 4\text{H}_2\text{O}_Г$   $K_3$ ,
- 4)  $3\text{Fe}_2\text{O}_{3К} + \text{H}_{2Г} = 2\text{Fe}_3\text{O}_{4К} + \text{H}_2\text{O}_Г$   $K_4$ ,
- 5)  $\text{Fe}_2\text{O}_{3К} + \text{H}_{2Г} = 2\text{FeO}_К + \text{H}_2\text{O}_Г$   $K_5$ ,
- 6)  $\text{Fe}_2\text{O}_{3К} + 3\text{H}_{2Г} = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}_Г$   $K_6$ .

242. Смесь карбоната кальция и угля находится в закрытом сосуде при 1000 К. Каков состав газовой смеси? Предложите способ его расчета и считайте.

243. Если пропускать воздух над нагретой медью, можно получить не чистый азот. Кислород поглощается по реакции

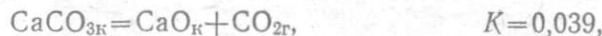


Для этой реакции

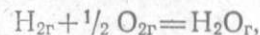
$$\Delta G^{\circ} = 3985 + 15,6 T \text{ (ккал, атм.)}$$

Вычислите содержание кислорода в выходящем газе при 500 и 600°С. Укажите оптимальные условия получения азота с минимальным содержанием кислорода.

244. Вычислите равновесные парциальные давления  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ , которые образуются при 1000 К над смесью карбоната кальция и угля в закрытом сосуде, если при 1000 К (атм)



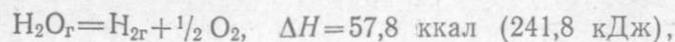
245. Для вычисления константы равновесия, например



необходимо знать концентрации участников реакции. В каких случаях достаточно измерить концентрацию только одного, двух или всех веществ в равновесной системе?

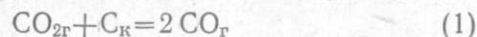
246. Для изучения равновесий при высоких температурах иногда пользуются так называемым мето-

дом закалки, который заключается в том, что равновесную газовую смесь, например,  $H_2$ ,  $O_2$  и  $H_2O$  для равновесия

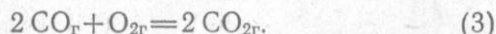


находящуюся при высокой температуре, быстро охлаждаются до температуры, при которой реакция не проходит, химическим путем исследуют состав газа и полученные концентрации подставляют в выражение константы равновесия. Больше или меньше будет вычисленная константа равновесия по сравнению с действительной при высокой температуре?

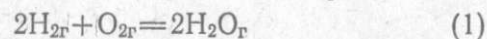
247. Выразите константу равновесия реакции



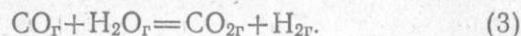
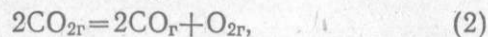
через константы равновесия реакций



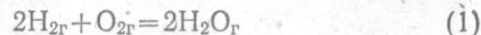
248. Выразите константу равновесия реакции



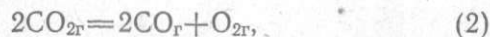
через константы равновесия реакций



249. Выразите изменение изобарного потенциала реакции



через изменения изобарных потенциалов реакций



250. Выразите константу равновесия, изменение изобарного потенциала, изменение энтальпии и энтропии реакции

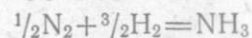


через те же характеристики реакций



251. Докажите, что с изменениями изобарного потенциала и энтропии формально можно поступать, как с изменениями энтальпии при всех видах расчетов по закону Гесса.

252. Тепловой эффект реакции



равен 11,1 ккал при  $20^\circ C$ , 12,7 ккал — при  $500^\circ C$  и 13,2 ккал — при  $700^\circ C$ . Почему при повышении температуры тепловой эффект возрастает?

253. При комнатной температуре олово может существовать в двух модификациях: серое олово и белое олово. Термодинамические характеристики модификаций даны в табл. 12.

Таблица 12

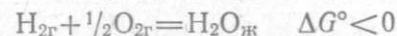
Олово	$\Delta H_{обр}^\circ$ , ккал/моль	$S_{298}^\circ$ , ккал/моль·град
Spбелое	0	12,32
Spсерое	-500	10,55

Какое олово термодинамически устойчиво при стандартной температуре?

254. Растворимость диоксида углерода в воде при  $0^\circ C$  составляет  $7,99 \cdot 10^{-2}$  моль/л при  $P_{CO_2} = 1$  атм. Вычислите изобарный потенциал растворения  $CO_2$  в  $H_2O$  и сделайте вывод о направлении самопроизвольного процесса при стандартных условиях.

255. Как объяснить, что термическая устойчивость молекулы HD больше, чем  $H_2$  и  $D_2$ .

256. При стандартных условиях процесс



самопроизволен. Возможен ли этот процесс при постоянных температуре и давлении?

257. Воспользовавшись значениями двух констант при двух температурах и составив систему двух уравнений

$$-RT_1 \ln K_1 = \Delta H - T_1 \Delta S$$

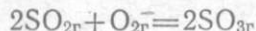
$$-RT_2 \ln K_2 = \Delta H - T_2 \Delta S,$$

можно получить уравнение

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Укажите все условия, когда можно пользоваться этим уравнением для определения изменения энтальпии по известным значениям констант равновесия при различных температурах.

258. При 900 К константа равновесия реакции



приблизительно равна 10. Предположим, что приготовлены газовые смеси следующих составов (атм):

- а) 2 моль  $\text{SO}_3$  + 2 моль  $\text{SO}_2$  + 1 моль  $\text{O}_2$ ;
- б) 1 моль  $\text{SO}_3$  + 0,5 моль  $\text{SO}_2$  +  $1/3$  моль  $\text{O}_2$ ;
- в) 2 моль  $\text{SO}_3$  + 1 моль  $\text{SO}_2$  +  $2/5$  моль  $\text{O}_2$ .

Предскажите, в каком направлении будет смещено равновесие.

259. Почему, чем больше тепловой эффект реакции, тем сильнее сказывается изменение температуры на равновесие и константу равновесия?

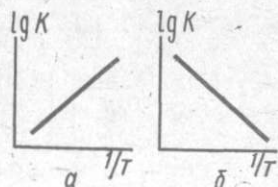
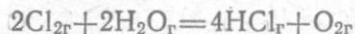


Рис. 6

260. На рис. 6, а и б приведены зависимости константы равновесия от температуры двух реакций. Какая реакция протекает с выделением теплоты, какая с поглощением?

261. Константа равновесия реакции (ккал, атм)



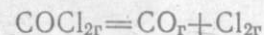
зависит от температуры следующим образом:

$$\lg K_p = -6010/T + 5,41.$$

Каков знак  $\Delta H$  этой реакции? Вычислите  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  и  $\Delta G^\circ_{298}$  для этой реакции.

262. Дайте определение понятия «смещение равновесия».

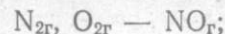
263. В какую сторону сместится равновесие реакции



при введении в равновесную систему инертного газа а) при  $V = \text{пост.}$ ; б) при  $p = \text{пост.}$ ?

264. Гидрат  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 293 К имеет давление пара воды 2,5 мм рт. ст. При той же температуре давление пара воды над насыщенным раствором составляет 7,5 мм рт. ст. При каких условиях соль начинает расплываться?

265. Преподаватель задал студенту-вопрос: в какую сторону сместятся равновесие в системах



при добавлении в равновесную систему инертного газа? Какие условия следует указать, чтобы ответить на вопрос?

266. Почему и как можно получить соединения, термодинамически неустойчивые? Приведите возможно большее число объяснений, способов получения и несколько примеров.

267. Приведите все возможные причины самопроизвольного растекания жидкостей по поверхности тел. В чем причины различного поведения жидкостей?

268. Укажите условия, при которых справедливы формулы, выражающие правило фаз Гиббса:

$$C = K - \Phi + n;$$

$$C = K - \Phi + 2;$$

где  $C$  — число степеней свободы;  $K$  — число компонентов;  $\Phi$  — число фаз;  $n$  — число факторов, которые можно изменять.

269. Вычислите число степеней свободы в системе, образованной химической реакцией



(все участники реакции — чистые кристаллические вещества), если реакция протекает: а) в химическом реакторе, б) в гальваническом элементе.

270. Определите максимально возможное число тройных точек для систем, состоящих из: а) двух кристаллических фаз, жидкости, газа, б) пяти кристаллических фаз, жидкости, газа.

271. Определите число фаз, число компонентов и число степеней свободы для систем, образованных реакциями:

- 1)  $ZnO_{\text{к}}, C_{\text{к}} \rightarrow Zn_{\text{г}}, CO_{\text{г}}$ ;
- 2)  $ZnO_{\text{к}}, C_{\text{к}} \rightarrow Zn_{\text{к}}, CO_{\text{г}}$ ;
- 3)  $ZnO_{\text{к}}, CO_{\text{г}} \rightarrow Zn_{\text{г}}, CO_{2\text{г}}$ ;
- 4)  $ZnO_{\text{к}}, CO_{\text{г}} \rightarrow Zn_{\text{к}}, CO_{2\text{г}}$ ;
- 5)  $I_{2\text{к}} \rightarrow I_{2\text{г}}$ ;
- 6)  $H_{2\text{г}}, O_{2\text{г}} \rightarrow H_2O_{\text{г}}$ ;
- 7)  $Na_2CO_{3\text{к}}, CO_{2\text{г}}, H_2O_{\text{г}} \rightarrow NaHCO_{3\text{к}}$ ;
- 8)  $CuSO_4 \cdot 5H_2O_{\text{к}} \rightarrow CuSO_{4\text{к}}, H_2O_{\text{г}}$ .

272. Олово имеет три кристаллические модификации. Как их можно получить (механическое разделение, обработка различными реактивами, изменение температуры и давления и т. п.)?

273. В процессе роста кристалла выделяется теплота. Что теплее — растущий кристалл или окружающий его раствор?

274. Над поверхностью Земли плывут облака. Водяной пар поднимается кверху. Почему для заполнения воздушного шара нельзя пользоваться водяным паром (а только нагретым воздухом, водородом или гелием)?

275. Известно, что аммиак и хлороводород чрезвычайно хорошо растворяются в воде. Почему эти растворы очень сильно пахнут аммиаком или хлороводородом?

276. В три сосуда налита вода. Первый сосуд открыт, второй герметически закрыт и наполовину заполнен водой, третий сосуд полностью залит водой и герметичен. Представьте себе, что проводится нагревание всех сосудов от комнатной температуры до, скажем,  $+130^\circ\text{C}$ . Нарисуйте графики изменения температуры воды в каждом из сосудов в указанном интервале температур. Опишите различия в процес-

сах нагревания жидкости и объясните их причины.

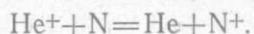
277. При сжигании 1 моль глюкозы  $C_6H_{12}O_6$  до газообразных  $CO_2$  и  $H_2O$  выделяется 67,3 ккал (281,8 кДж). Напишите термохимическое уравнение реакции (в уравнение входит тепловой эффект). Чему равно изменение энтальпии при сгорании 1 моль глюкозы? Напишите уравнение реакции способом, принятым в термодинамике. Воспользовавшись  $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$  диоксида углерода ( $-94,1$  ккал/моль) и воды ( $-68,3$  ккал/моль), вычислите  $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$  глюкозы.

278. Сформулируйте правило расчета энтальпии реакции по известным энтальпиям образования всех участников реакции или по энтальпиям их сгорания.

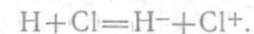
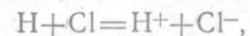
279. В каком случае энтальпия реакции рассчитывается с меньшей погрешностью — когда пользуются энтальпиями образования или энтальпиями сгорания (погрешность тех и других  $\pm 5\%$ )?

280. Когда изменение энтальпии  $\Delta H$  может служить критерием самопроизвольного процесса? Какой знак имеет  $\Delta H$  в этом случае?

281. Предскажите, какая из реакций сопровождается выделением большего количества теплоты и объясните почему?

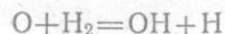


282. Какой из процессов более вероятен:



Какие данные нужны для ответа на этот вопрос?

283. Какая реакция сопровождается большим изменением энтальпии:



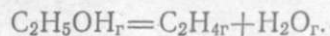
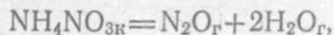
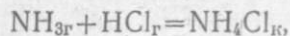
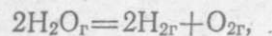
или



В каком направлении протекают эти реакции?

284. Скажите, какие связи разрываются и образуются в следующих реакциях. Подумайте, какие

связи имеют большие энергии связей, и по этим данным предскажите знак изменения энтальпии в реакциях



Предскажите влияние температуры на равновесия этих реакций. Каков знак изменения энтропии в этих реакциях? Сравните ваши ответы с результатами вычислений по справочным данным.

285. Зная энтальпию нейтрализации сильных кислот и оснований

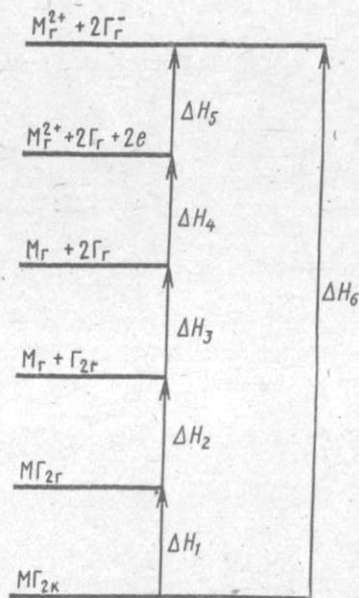
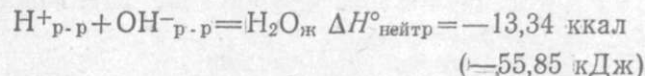
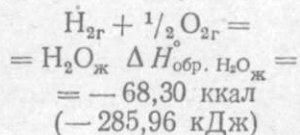
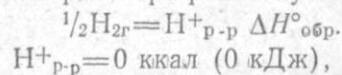


Рис. 7

и энтальпию образования жидкой воды из простых веществ



и предполагая, что энтальпия образования иона водорода  $\text{H}^+$  в водном растворе равна нулю

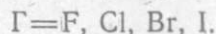
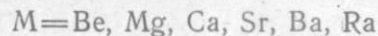


определите энтальпию образования иона гидроксида из простых веществ.

286. Энтальпии реакций между кристаллическими веществами значительно меньше зависят от температуры по срав-

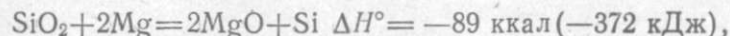
нению с энтальпиями реакций между газообразными веществами. Объясните почему?

287. На рис. 7 показан энтальпийный цикл в системе галогенидов элементов главной подгруппы II группы. Назовите энтальпии  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$ ,  $\Delta H_4$ ,  $\Delta H_5$ ,  $\Delta H_6$ . Обсудите величины всех энтальпий в различных рядах соединений



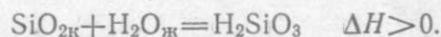
Для каких M или Γ те или иные значения энтальпий максимальны или минимальны? Предположите, что образуются не соединения  $\text{M}\Gamma_2$ , а  $\text{M}\Gamma_\Gamma$  или  $\text{M}\Gamma_{3\Gamma}$ . Как изменятся численные значения энтальпий в этих случаях?

288. Рассмотрите две реакции:



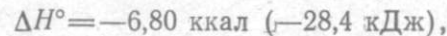
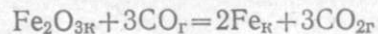
Приведите все объяснения, почему энтальпии этих реакций имеют различные знаки.

289. В реакции между  $\text{SiO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  теплота поглощается:



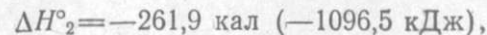
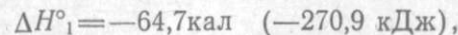
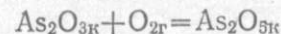
В то же время известно, что  $\text{SiO}_2$  — прекрасный осушитель. Обсудите это явное противоречие.

290. Вычислите энтальпию образования  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , если изменение энтальпии в реакции



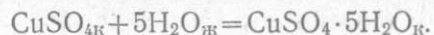
а энтальпии образования  $\text{CO}_{2\Gamma}$  и  $\text{CO}_\Gamma$  равны  $\Delta H^\circ_{\text{CO}_2} = -94,10$ ,  $\Delta H^\circ_{\text{CO}} = -26,42$  ккал/моль ( $-394,0$  и  $-110,6$  кДж/моль).

291. Исходя из данных для реакций окисления мышьяковистого ангидрида кислородом и озоном



вычислите изменение энтальпии при переходе 1 моль кислорода в озон.

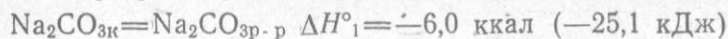
292. При растворении 4 г безводного сульфата меди в большом количестве воды выделяется 1680 Дж теплоты. При растворении 5 г пентагидрата сульфата меди в том же количестве воды поглощается 227 Дж теплоты. Вычислите  $\Delta H^\circ$  процесса



293. Определите энтальпию гидратации соды по реакции



если при растворении безводной соды



и при растворении кристаллогидрата



$$\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = -69,0 \text{ ккал} (-288,9 \text{ кДж}).$$

294. Энтальпии растворения в воде  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  составляют соответственно  $-15,8$  и  $+2,8$  ккал/моль ( $-66,2$  и  $11,7$  кДж/моль). Вычислите энтальпию гидратации  $\text{CuSO}_4$ .

295. Какое количество теплоты выделяется заводом, производящим  $10^6$  кг аммиака в день, если

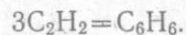


Как использовать эту теплоту?

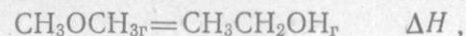
296. Почему нет однозначной связи между температурой плавления и энтальпией плавления?

297. Какая связь между атомами углерода прочнее: в структуре алмаза или в структуре графита? Ответ следует обосновать, учитывая, что энтальпии сублимации алмаза и графита равны  $170,4$  и  $170,9$  ккал/моль соответственно ( $713,0$  и  $715,0$  кДж/моль).

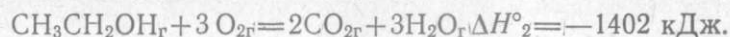
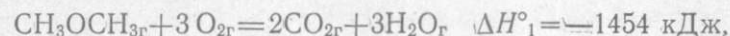
298. Энтальпии сгорания бензола и ацетилена равны  $-781$  и  $-311$  ккал/моль ( $-3270$  и  $1302$  кДж/моль) соответственно. Определите энтальпию превращения ацетилена в бензол



299. Вычислите изменение энтальпии в процессе превращения метоксиметана в этиловый спирт:



если



Какое вещество — метоксиметан или этиловый спирт — более устойчиво? Почему не происходит самопроизвольного превращения одного вещества в другое? Не смогли бы вы предсказать механизм превращения?

300. Сероуглерод горит:

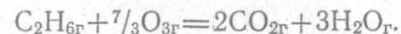
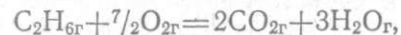
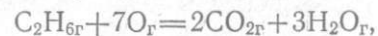


$$\Delta H^\circ = -258 \text{ ккал} (-1080 \text{ кДж}),$$

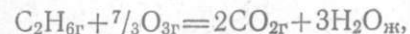
светло-синим пламенем, богатым фотохимически действующими лучами, и при этом обладающим такой низкой температурой, что в нем не обугливается даже бумага. Как это можно объяснить, ведь тепловой эффект велик?

301. Теплоты сгорания этана, этилена и ацетилена соответственно равны  $16\,750$ ,  $15\,510$  и  $14\,010$  ккал/м<sup>3</sup> ( $70\,129$ ,  $64\,937$  и  $58\,657$  кДж/м<sup>3</sup>). Почему для сварки пользуются ацетиленом, а не этаном или этиленом?

302. Определите стандартные энтальпии сгорания этана в атомарном кислороде (воображаемый процесс), в молекулярном кислороде и в озоне:



303. Вычислите энтальпию сгорания этана в озоне



если

$$\Delta H^\circ_{\text{сгор. C}_2\text{H}_6 \text{ в O}_2} = -1561,0 \text{ кДж/моль} \text{ и}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{обр. O}_3} = 142,3 \text{ кДж/моль}.$$



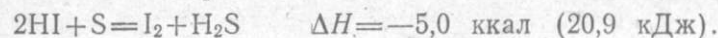
304. При сгорании 1 л ацетилена выделяется 58,0 Дж теплоты. Пользуясь этими данными, составьте учебную задачу максимальной трудности и дайте ее решить вашим товарищам.

305. При сгорании 1 л ацетилена выделяется 58,0 Дж теплоты. Можно ли на основании этих данных вычислить стандартную энтальпию сгорания ацетилена?

306. В водном растворе проходит реакция

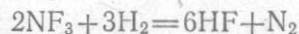


В газовом состоянии реакция протекает в противоположном направлении:



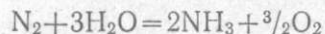
Почему?

307. Реакция



проходит чрезвычайно легко. Почему? Может ли в этой реакции образоваться аммиак?

308. Можно ли пользоваться реакцией



для получения аммиака?

309. Осуществим ли синтез этилового спирта из углерода, кислорода и водорода при комнатной температуре (табл. 13)?

Таблица 13

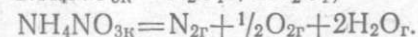
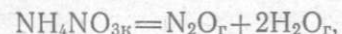
Вещество	$\Delta H_{298}^\circ$ , обр		$S_{298}^\circ$	
	ккал/моль	кДж/моль	кал/моль·К	Дж/моль·К
$C_2H_5OH_{г}$	-56	-234,3	67,5	282,4
$C_{гграфит}$	0	0	1,36	5,73
$H_{2г}$	0	0	31,21	130,67
$O_{2г}$	0	0	49,01	205,20

310. Производится обжиг мышьяковистого колчедана  $FeAsS$ . Как узнать, какие продукты будут образовываться:  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeO$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $As_2O_5$ ?

311. Когда газообразный  $GeCl_4$  пропускают над нагретым металлическим германием, образуется  $GeCl_2$ , который конденсируется на холодных частях реактора и через некоторое время распадается на металлический германий и  $GeCl_4$ . Напишите реакции. Какова причина прохождения каждой из реакций и всего процесса в целом? В чем состоит суть всего процесса? Приведите другие аналогичные реакции.

312. Хлорид серебра образует с аммиаком два соединения:  $AgCl_3 \cdot 3NH_3$  и  $2AgCl \cdot 3NH_3$ . Давление аммиака при  $24^\circ C$  над первым составляет 110, а над вторым 940 мм рт. ст. (14 630 и 125 020 Па соответственно). В сосуд объемом 5 л поместили 0,001 моль  $AgCl$  и 0,05 моль  $NH_3$  при  $24^\circ C$ . Какое соединение образуется в сосуде?

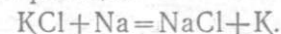
313. Разложение нитрата аммония возможно по двум схемам:



Какая схема более вероятна? Как реакция зависит от условий?

314. Энтальпия перехода кристаллического  $\delta$ -марганца в  $\beta$ -марганец при стандартных условиях равна 1550 Дж/моль, а изменение энтропии 0,545 Дж/моль·К. Какая модификация марганца более устойчива при стандартных условиях?

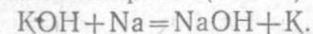
315. Один из промышленных способов получения калия основан на реакции



В этом способе через расплавленный хлорид пропускают пары натрия ( $800^\circ C$ ), а далее конденсируют пары калия. Покажите, что данный процесс термодинамически возможен.

316. Как объяснить, что при высоких температурах ( $1100^\circ C$ ) кремний переносится газообразным  $SiCl_4$ , а алюминий —  $AlCl_3$ .

317. Один из промышленных методов получения калия состоит во взаимодействии между расплавленным  $KOH$  и жидким натрием ( $440^\circ C$ ):



Докажите, что реакция возможна.

318. Укажите, какие хлориды могут быть получены при непосредственном взаимодействии простых веществ:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ . Какие из этих веществ могут быть получены при взаимодействии металлов с соляной кислотой? Объясните.

319. Как объяснить, что вещество с более прочной связью  $\text{C}\equiv\text{C}$ , ацетилен (193 ккал/моль, 808 кДж/моль), реагируя с хлороводородом, дает соединение с менее прочной связью  $\text{C}=\text{C}$  (140 ккал/моль, 586 кДж/моль):



320. Предскажите продукты высокотемпературного гидролиза кристаллического хлорида натрия.

321. Имеется концентрированный раствор соляной кислоты. Предложите способы получения газообразного хлороводорода.

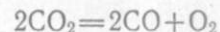
322. Вычислите  $\Delta G^\circ_{298}$  для следующих реакций:

- 1)  $\text{HCl}_g \rightarrow \text{H}_{2g}, \text{Cl}_{2g}$ ;
- 2)  $\text{CO}_{2g} \rightarrow \text{CO}_g, \text{O}_{2g}$ ;
- 3)  $\text{CO}_g, \text{H}_2\text{O}_g \rightarrow \text{CO}_{2g}, \text{H}_{2g}$ ;
- 4)  $\text{MgCO}_k \rightarrow \text{MgO}_k, \text{CO}_{2g}$ ;
- 5)  $\text{Mg}(\text{OH})_{2k}, \text{CO}_{2g} \rightarrow \text{MgCO}_{3k}, \text{H}_2\text{O}_k$ ;
- 6)  $\text{Fe}_2\text{O}_{3k}, \text{H}_{2g} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_{4k}, \text{H}_2\text{O}_g$ ;
- 7)  $\text{Fe}_2\text{O}_{3k}, \text{CO}_g \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_{4k}, \text{CO}_{2g}$ ;
- 8)  $\text{Fe}_2\text{O}_{3k}, \text{H}_{2g} \rightarrow \text{Fe}_k, \text{H}_2\text{O}_g$ ;
- 9)  $\text{Fe}_2\text{O}_{3k}, \text{CO}_g \rightarrow \text{Fe}_k, \text{CO}_{2g}$ ;
- 10)  $\text{Fe}_2\text{O}_{3k}, \text{CO}_g \rightarrow \text{FeO}_k, \text{CO}_{2g}$ ;
- 11)  $\text{Fe}_3\text{O}_{4k}, \text{H}_{2g} \rightarrow \text{Fe}_k, \text{H}_2\text{O}_g$ ;
- 12)  $\text{Fe}_3\text{O}_{4k}, \text{CO}_g \rightarrow \text{Fe}_k, \text{CO}_{2g}$ .

323. Докажите, что сгорание пальмитиновой кислоты — самопроизвольный процесс, если изменение изобарного потенциала при образовании пальмитиновой кислоты  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$  равно 80,0 ккал/моль (334,9 кДж/моль), диоксида углерода — 94,45 ккал/моль (395,4 кДж/моль), паров воды — 56,69 ккал/моль (237,3 кДж/моль).

324. При сгорании 1 моль глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  до газообразных  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при 298 К изменение изобарного потенциала составляет 676,62 ккал (2832,9 кДж), а изменение энтальпии — 67,30 ккал (281,8 кДж). Вычислите изменение энтропии. Как изменяется степень порядка в системе, в которой происходит сгорание глюкозы?

325. При 1000 К константа равновесия  $K_p$  реакции (атм)



равна  $10^{-20,4}$ . Вычислите константу равновесия при 2000 К, если  $\Delta H^\circ_{1500} = 134,2$  ккал/моль (561,9 кДж/моль).

326. Константа равновесия реакции



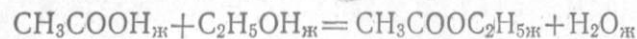
при 360°C равна 0,0162, а при 445°C — 0,0240. Вычислите термодинамические характеристики процесса диссоциации йодоводорода.

327. Давление водяного пара над  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  при 30°C равно 10,9 мм рт. ст. (1449,7 Па), а при 26°C — 8,07 мм рт. ст. (1073,3 Па). Найдите термодинамические характеристики процесса



328. Можно ли осуществить синтез этилового спирта из углерода, кислорода и водорода при комнатной температуре?

329. Константа  $K_C$  равновесия реакции



при 25°C равна 4. В каком направлении пойдет реакция, если смешать 50 г уксусной кислоты, 27 г спирта, 37 г эфира и 54 г воды?

330. До каких температур в атмосфере кислорода устойчивы следующие оксиды марганца: а)  $\text{MnO}_2$ ; б)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; в)  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ; г)  $\text{MnO}$ ? До каких температур на воздухе устойчивы те же оксиды марганца?

331. Константа равновесия  $K_p$  реакции



при 25°C равна  $10^{-16}$  (атм);  $\Delta H^\circ_{298}$  реакции = 42,3 ккал/моль (177,1 кДж/моль). Найдите тем-

пературу, при которой давление диссоциации достигает 1 атм (101 324 Па).

332. Давление диссоциации  $PbO$  при 600 К равно  $9,4 \cdot 10^{-31}$  атм ( $9,52 \cdot 10^{-28}$  Па), а при 800 К —  $2,3 \cdot 10^{-21}$  атм ( $2,33 \cdot 10^{-18}$  Па). Определите температуру, при которой  $PbO$  будет разлагаться на воздухе.

333. Что является более сильным окислителем — хлор или кислород — в системе, состоящей из газообразных  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$  и  $H_2O$ ? Ответ дайте для комнатной температуры и 1000 К, а также вычислите температуру, при которой в данной системе окислительные свойства хлора и кислорода одинаковы.

334. Кислоты и основания — это гидратные формы оксидов элементов. Например,  $\Sigma O \cdot H_2O$  можно представить как  $H_2\Sigma O_2$  и  $\Sigma(OH)_2$ . Перечислите все возможные обоснования поведения гидратных форм оксидов как кислот и как оснований. Расположите ваши предложения в порядке значимости.

335. Оксиды, взаимодействуя с водой и образуя гидратные формы типа  $\Sigma O \cdot H_2O$ , ведут себя в водных растворах как кислоты



или как основания



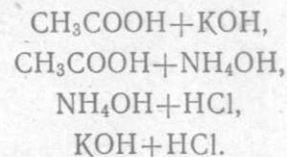
Кроме оксидов существуют другие классы соединений: сульфиды, фториды, хлориды, нитриды, карбиды и т. п. По аналогии с этим явлением предскажите растворители, в которых эти вещества будут вести себя как кислоты или основания. Обсудите факторы, благоприятствующие тому или другому процессу, и напишите примеры соответствующих уравнений.

336. При смешении 1 М водных растворов одного из следующих веществ:  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $CsOH$  с одинаковыми объемами 1 М растворов  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$  выделяется всегда одно и то же количество теплоты ( $\sim 13-14$  ккал/моль,  $55-59$  кДж/моль). О чем это говорит? Напишите уравнения реакций.

337. При смешении 1 М водных растворов одной из следующих кислот: азотной, уксусной, бензойной и щавелевой с одинаковыми объемами 1 М растворов

$NaOH$  или  $KOH$  получены различные энтальпии. Как это объяснить?

338. Было сделано несколько опытов по определению энтальпий нейтрализации. Смешивались одинаковые объемы растворов равной концентрации. Расположите следующие опыты в порядке роста теплового эффекта:

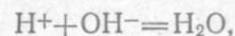


339. Предложите способы классификации реакций нейтрализации.

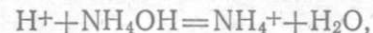
340. Напишите сокращенным молекулярно-ионным способом примеры уравнений реакций нейтрализации а) сильной кислоты сильным основанием, б) сильной кислоты слабым основанием, в) слабой кислоты сильным основанием и г) слабой кислоты слабым основанием.

341. Ниже приведены примеры написания уравнений реакций нейтрализации сокращенным молекулярно-ионным способом:

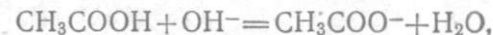
а) сильная кислота + сильное основание



б) сильная кислота + слабое основание



в) слабая кислота + сильное основание



г) слабое основание + слабая кислота



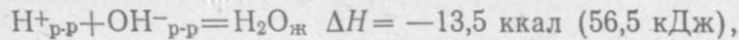
Составьте алгоритм написания уравнений реакций нейтрализации.

342. Каково главное отличие реакций нейтрализации от остальных реакций?

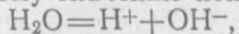
343. Напишите уравнения следующих процессов и укажите среди них реакции нейтрализации:

- 1)  $\text{NaHCO}_{3\text{p-p}} + \text{NaOH}_{\text{p-p}}$ ,
- 2)  $\text{NaHCO}_{3\text{p-p}} + \text{NaOH}_{\text{к}}$ ,
- 3)  $\text{NaHCO}_{3\text{p-p}} + \text{HCl}_{\text{p-p}}$ ,
- 4)  $\text{NaHCO}_{3\text{к}} + \text{HCl}_{\text{г}}$ ,
- 5)  $\text{Na}_2\text{CO}_{3\text{p-p}} + \text{NaOH}_{\text{p-p}}$ ,
- 6)  $\text{Mg}(\text{OH})_{2\text{к}} + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{p-p}}$ ,
- 7)  $\text{CH}_3\text{COONa}_{\text{p-p}} + \text{HCl}_{\text{p-p}}$ ,
- 8)  $\text{HCl}_{\text{p-p}} + \text{FeS}_{\text{к}}$ ,
- 9)  $\text{SO}_{3\text{к}} + \text{NaOH}_{\text{к}}$ ,
- 10)  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}} + \text{HCl}_{\text{г}}$ .

344. В чем причина столь сильного различия энтальпий процессов:



345. По численному значению константы диссоциации воды



$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

легко рассчитать ее ионное произведение

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot \frac{1000}{18} = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Рассчитайте константу диссоциации воды по уравнению

Таблица 14

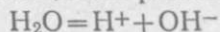
Р, атм	lg K <sub>в</sub>
1	-13,998
2	-13,918
600	-13,767
1000	-13,630

Чему равно ионное произведение воды?

$$K_{\text{в}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-].$$

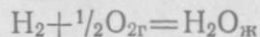
346. В табл. 14 приведены логарифмы ионного произведения воды при различных давлениях (25°C).

В какую сторону смещается равновесие

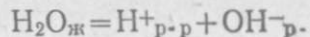


при увеличении давления? Что больше: объем 1 моль воды или 1 моль  $\text{OH}^-$  и 1 моль  $\text{H}^+$ ?

347. Воспользовавшись энтальпиями реакций

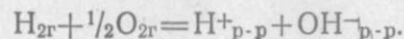


$$\Delta H = -68,3 \text{ ккал (286,0 кДж)},$$



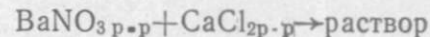
$$\Delta H = 13,3 \text{ ккал (55,7 кДж)},$$

вычислите энтальпию реакции

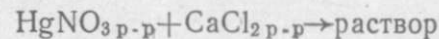


Как вычислить энтальпии образования ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в водном растворе?

348. В чем состоит причина столь высокой разницы в энтальпиях реакций



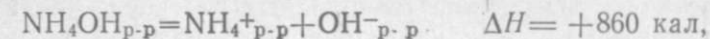
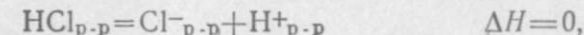
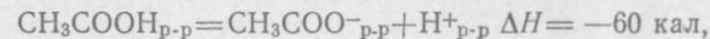
$$\Delta H = 0 \text{ кал на моль Ba}^{2+},$$



$$\Delta H = -13 \text{ ккал на моль Hg}^{2+}.$$

Напишите реакции.

349. Ниже приведены энтальпии диссоциации нескольких электролитов в водных растворах:



Можно ли судить о силе электролита по энтальпии диссоциации? Как объяснить положение  $\text{HCl}$  среди рассмотренных электролитов?

350. Можно ли приготовить растворы со следующими значениями pH: 0, -1, -2, 14, 15, 16?

351. 1 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  растворяется в 1 л воды. 1 мл полученного раствора растворяется в 1 л воды. 1 мл этого раствора опять растворяется в 1 л воды и, наконец, 1 мл последнего раствора—еще раз в 1 л воды. Оцените pH этого раствора.

352. Вычислите pH растворов, получающихся при приливании к 50 мл 0,1 М раствора  $\text{HCl}$  раствора  $\text{NaOH}$  той же концентрации, в количестве: а) 40 мл,

б) 49 мл, в) 49,9 мл, г) 50 мл, д) 50,1 мл, е) 51 мл, ж) 60 мл.

353. Растворы серной кислоты различных концентраций имеют следующие значения рН (табл. 15). Какова основность серной кислоты? Сильная это или слабая кислота?

Таблица 15

С, моль/л	рН
0,005	2,1
0,05	1,2
0,5	0,3

354. Сравните рН следующих растворов (табл. 16) и сделайте как можно больше выводов.

355. Температура замерзания 0,01784 моляльного раствора (0,1322 г в 100 г  $H_2O$ ) гидроксида бария равна  $-0,088^{\circ}C$ . Вычислите рН этого раствора.

Таблица 16

$C_{HCl}$ , моль/л	$C_{NaCl}$ , моль/л	$C_{KCl}$ , моль/л	рН
0,01	—	—	2
0,01	0,09	—	2,058
0,01	—	0,09	2,078

356. Воспользовавшись данными (табл. 17) по температурам замерзания водных растворов соляной кислоты, опишите изменение поведения электролита

Таблица 17

Моляльность, моль/1000 г $H_2O$	С, г/100 г $H_2O$	$t_{зам}^{\circ}C$
0,001	0,003647	-0,003675
0,002	0,007293	-0,007318
0,005	0,018233	-0,018152
0,01	0,036465	-0,036028
0,02	0,07293	-0,07143
0,05	0,18233	-0,17666
0,10460	0,38144	-0,36838
0,15606	0,56909	-0,55018
0,5024	1,832	-1,835
1,047	3,818	-4,126
1,218	4,442	-4,931

при повышении концентрации раствора. Можно ли, воспользовавшись данными таблицы, рассчитать концентрацию ионов водорода в указанных растворах: 1) используя концентрацию кислоты и предполагая полную ее диссоциацию; 2) используя понижение температуры замерзания раствора. Если такой расчет возможен, ответьте на вопрос, как отличаются «весовые» концентрации ионов водорода от «активных». Можно ли на основании полученных результатов рассчитать коэффициент активности иона водорода? Если можно, то сделайте расчет и сравните результаты с коэффициентами активности, найденными из формул.

Нарисуйте и объясните график зависимости температур замерзания от концентрации кислоты.

357. Опишите поведение серной кислоты в водном растворе, воспользовавшись данными табл. 18 и вопросами задачи 356. Сравните поведение соляной и серной кислот. В каком из растворов при одинаковой концентрации ионов водорода их активность ниже?

Таблица 18

Моляльность, моль/1000 г $H_2O$	С, г/100 г $H_2O$	$t_{зам}^{\circ}C$
0,001313	0,012884	-0,006993
0,004520	0,04434	-0,022578
0,011118	0,10904	-0,052222
0,022017	0,21594	-0,098742
0,054167	0,53126	-0,22483
0,10517	1,0315	-0,41927
0,2028	1,989	-0,765
0,369	3,618	-1,37
0,958	9,397	-2,80
2,313	22,685	-11,83

358. Раствор серной кислоты 0,105 М замерзает при  $-0,419^{\circ}C$ . Какова основность серной кислоты?

359. Имеются одномолярный, однонормальный, одномоляльный и 1%-ный растворы  $H_2SO_4$ . Вычислите рН этих растворов.

360. В растворы  $NH_4OH$  и  $KOH$  добавлено некоторое количество кристаллического хлорида аммония.

Как изменится концентрация ионов водорода и рН этих растворов?

361. В растворы уксусной и соляной кислот добавлено некоторое количество кристаллического ацетата натрия. Как изменится концентрация ионов водорода и рН в этих растворах?

362. 0,1 М раствор  $\text{NaNO}_3$  в воде имеет  $\text{pH}=7,0$ . Каково будет значение рН 1 М раствора  $\text{NaNO}_3$ ?

363. Для раствора сильной кислоты  $\text{pH}=-\lg C_{\text{H}^+}$  для раствора сильного основания  $\text{pH}=14-\lg C_{\text{OH}^-}$ . Укажите границы применимости этих формул.

364. Изучение свойств растворов электролитов показывает, что ионы в растворе ведут себя не так, как это отвечает их концентрациям. Так, в 0,1 М растворе соляной кислоты ионы водорода проявляют свойства, соответствующие их концентрации не 0,1 моль/л, а 0,089, или же активность водородных ионов в 0,1 М растворе  $\text{HCl}$  составляет 0,089. Чем вызвано это явление? Вычислите коэффициент активности ионов водорода в 0,1 М  $\text{HCl}$ .

365. Приготовлен 0,01 М раствор соляной кислоты. Растворителем является чистая вода. Теоретически рН данного раствора должен быть равным 2 ( $\text{pH}=-\lg [\text{H}^+]=-\lg 0,01=2$ ). Однако при определении рН при помощи точного рН-метра обнаружено небольшое отклонение. Предскажите значение рН и подтвердите расчетом.

366. рН-метр показывает, что в 0,01 М растворе соляной кислоты  $\text{pH}=2,1$ . В раствор постепенно добавляют кристаллы  $\text{NaCl}$ . Как изменится значение рН раствора? Будет ли также изменяться рН, если добавить кристаллы  $\text{NaNO}_3$ ?

367. 0,184 М раствор  $\text{HCl}$  имеет  $\text{pH}=0$  ( $25^\circ\text{C}$ ). Какова активность ионов водорода в этом растворе?

368. Активность ионов водорода  $a_{\text{H}^+}=1$  обнаруживается в 1,184 М растворе  $\text{HCl}$  и в 3,826 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Почему для достижения той же активности ионов водорода необходимо брать более концентрированный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ? Нет ли ошибки в этих данных?

369. В табл. 19 приведены значения рН сильной одноосновной кислоты. Продолжайте уменьшать концентрацию кислоты и вычисляйте значения рН.

Таблица 19

$C$ , моль/л	рН
0,1	1
0,01	2
0,001	3

Таблица 20

$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ моль/л	$C_{\text{NaCH}_3\text{COO}'}$ моль/л	рН
0,1	—	2,4
0,1	0,1	4,648
0,01	—	3,4
0,01	0,01	4,711

370. Разбавленные растворы  $\text{LiF}$  и  $\text{CsF}$  имеют нейтральную среду. По мере повышения концентрации раствор  $\text{LiF}$  начинает показывать кислую реакцию, а раствор  $\text{CsF}$  — щелочную. Как это объяснить?

371. Изучите табл. 20, где приведены сведения о рН растворов уксусной кислоты и ацетата натрия. Сформулируйте максимально возможное число выводов.

372. Выведите формулы для расчета концентраций ионов водорода и рН в растворах слабых кислот и слабых оснований. Укажите, какие приближения вы сделали при выводе этих формул. Каковы границы применимости полученных соотношений?

373. 0,2 М раствор слабой кислоты  $\text{HЭ}$  показывает  $\text{pH}=3$ . Вычислите константу диссоциации кислоты.

374. Константа диссоциации угольной кислоты по первой стадии при  $10^\circ\text{C}$  равна  $3,43 \cdot 10^{-7}$  и при  $30^\circ\text{C}$  равна  $4,71 \cdot 10^{-7}$ . Вычислите энтальпию диссоциации по первой стадии, а также константы диссоциации при  $20$  и  $35^\circ\text{C}$ .

375. В 0,1 М растворе азотистой кислоты  $\text{pH}=2,167$ . Вычислите константу диссоциации кислоты.

376. рН раствора бензойной кислоты составляет 2,3. Константа ее диссоциации  $K=6 \cdot 10^{-5}$ . Вычислите концентрацию раствора бензойной кислоты.

377. Константа диссоциации уксусной кислоты  $K_{\text{дис}}=1,86 \cdot 10^{-5}$ . Рассчитайте  $\Delta G^\circ$  этого процесса. Самопроизволен ли процесс диссоциации? Какой процесс в системе  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]=[\text{H}^+]=[\text{CH}_3\text{COOH}]=1$  моль/л протекает самопроизвольно?

378. рН растворов аммиака в воде даны в табл. 21. Какой это электролит — слабый или сильный? Докажите.

379. Константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

при 0 и 50°C соответственно равна  $2,95 \cdot 10^{-7}$  и  $4,90 \cdot 10^{-7}$ . Найдите уравнение зависимости константы диссоциации угольной кислоты от температуры. Вычислите  $K$  при стандартной температуре. Найдите значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  диссоциации и объясните их знаки. Как объяснить, что с повышением температуры изобарный потенциал процесса становится все более положительной величиной, хотя константа диссоциации возрастает?

Таблица 21

С, моль/л	pH
1	11,6
0,1	11,1
0,01	10,6

380. Каким объемом воды следует разбавить 1 л 0,6%-ного раствора уксусной кислоты для получения раствора с pH=3 ( $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

381. К 1 л 0,6%-ного раствора уксусной кислоты ( $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) добавили 0,8 л воды. Как изменился pH раствора?

382. Сколько граммов уксусной кислоты (100%) следует добавить к 1 л раствора уксусной кислоты с pH=4, чтобы получить раствор с pH=3,5?

383. Как изменится концентрация ионов водорода и pH 0,2 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , если его разбавить водой в 5 раз?

384. К 1 л раствора уксусной кислоты с pH=4 добавили 0,3 г уксусной кислоты (100%). Вычислите pH.

385. Кислота HЭ имеет константу диссоциации  $1 \cdot 10^{-4}$ . Раствор в 1 л содержит 0,1 М HЭ и 1 М соли MЭ. Вычислите pH этого раствора.

386. Предскажите, как изменяется константа диссоциации уксусной кислоты при замене атома водорода в группе  $\text{CH}_3$  на атомы фтора, хлора или брома.

387. Предскажите, как изменится сила бензойной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  при замене одного атома водорода

да в бензольном кольце на атом фтора, хлора или брома.

388. Константы диссоциации при 25°C уксусной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , фторуксусной  $\text{FCH}_2\text{COOH}$ , хлоруксусной  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  и бромуксусной  $\text{BrCH}_2\text{COOH}$  кислот соответственно равны  $1,75 \cdot 10^{-5}$ ,  $2,59 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,36 \cdot 10^{-3}$  и  $1,25 \cdot 10^{-3}$ . Обсудите влияние замены атома водорода в группе  $\text{CH}_3$  на атомы фтора, хлора и брома.

389. В табл. 22 даны константы диссоциации бензойной, фтор-, хлор- и бромбензойной кислот (25°C). Обсудите влияние атомов фтора, хлора и брома в бензойной кислоте на силу соответствующих кислот. Каково влияние положения атомов галогенов в бензольном кольце на силу этих кислот?

Таблица 22

Кислота	K
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,29 \cdot 10^{-5}$
<i>m</i> -Фторбензойная $\text{FC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$
<i>o</i> -Фторбензойная	$5,41 \cdot 10^{-4}$
<i>p</i> -Фторбензойная	$7,22 \cdot 10^{-5}$
<i>m</i> -Хлорбензойная $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
<i>o</i> -Хлорбензойная	$1,2 \cdot 10^{-3}$
<i>p</i> -Хлорбензойная	$1,03 \cdot 10^{-3}$
<i>m</i> -Бромбензойная $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$
<i>o</i> -Бромбензойная	$1,40 \cdot 10^{-3}$
<i>p</i> -Бромбензойная	$9,95 \cdot 10^{-5}$

390. Константа диссоциации гидроксида аммония при 25°C равна  $1,8 \cdot 10^{-5}$ . Константа диссоциации гидроксида аммония, в котором все атомы водорода заменены дейтерием  $\text{ND}_4\text{OD}$ , составляет  $1,1 \cdot 10^{-5}$ . Объясните причину понижения константы диссоциации у  $\text{ND}_4\text{OD}$ .

391. В табл. 23 приведены отношения первой и второй констант диссоциации двухосновных карбоновых кислот. Сформулируйте вопрос, рассмотрев данные таблицы. Сделайте выводы.

392. Что означает отношение первой и второй констант диссоциации воды и сероводорода:

$$\text{H}_2\text{O } K_1/K_2 = 10^{22} \text{ и } \text{H}_2\text{S } K_1/K_2 = 10^7.$$

Таблица 23

Кислота	$K_1/K_2$
$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	112,0
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	12,3
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	9,3

Приведите все возможные объяснения. Сформулируйте вывод. Правильность вывода проверьте на  $\text{H}_2\text{Se}$ ,

$\text{H}_2\text{Te}$  и на других соединениях соседних подгрупп.

Таблица 24

Кислота, ион	$K_{\text{дис}}$
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
$\text{HPO}_4^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
$\text{H}_3\text{PO}_3$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
$\text{H}_3\text{PO}_2$	$1,0 \cdot 10^{-2}$

393. В табл. 24 приведены константы диссоциации некоторых фосфорных кислот и их ионов. Сделайте как можно больше выводов из этих данных.

394. Насыщенный раствор бензойной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  в воде имеет  $\text{pH}=3,0$  (при  $20^\circ\text{C}$ ). Растворимость бензойной кислоты составляет 0,3 г на 100 мл. Вычислите константу диссоциации бензойной кислоты. Сравните с табличными данными и укажите некоторые причины расхождения.

395. Константы диссоциации уксусной кислоты и гидрата аммиака примерно равны:

$\text{CH}_3\text{COOH} = \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \quad \Delta H = -60 \text{ кал (251 Дж)}$

$$K = 1,86 \cdot 10^{-5},$$

$\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \quad \Delta H = +860 \text{ кал (3600 Дж)}$

$$K = 1,79 \cdot 10^{-5}.$$

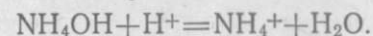
Оба электролита слабые. Почему знаки энтальпии диссоциации различны?

396. Перечислите причины, почему растворы большинства солей не имеют нейтральной среды. Укажите от каких факторов зависит  $\text{pH}$  растворов солей.

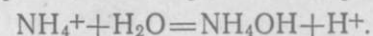
397. В одном из пособий можно прочитать следующее: «При обычной температуре водный раствор хлорида аммония имеет нейтральную реакцию. При кипячении такой раствор становится кислым вследствие

улетучивания следов аммиака, образующихся в результате гидролиза». Насколько правильно это утверждение? Почему улетучивается аммиак, а не хлороводород? Какая среда ожидается в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ?

398. Рассмотрим процесс нейтрализации слабого основания сильной кислотой, например,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{HCl}$ . В ионном виде процесс может быть записан так:

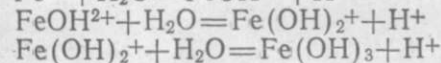
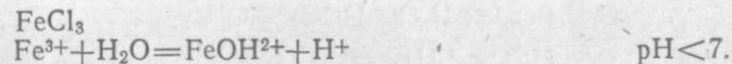
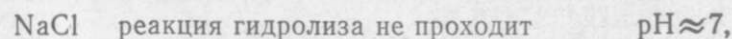
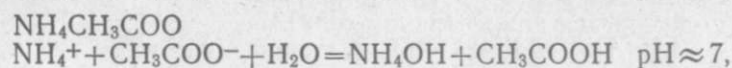
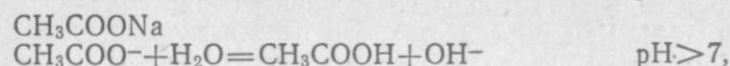
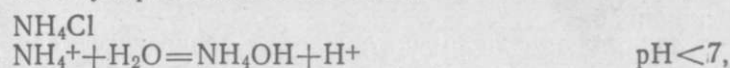


Перепишем реакцию в обратном направлении:



Этот процесс называется гидролизом. Предложите на основе принципа Ле Шателье определение реакции гидролиза, используя понятие нейтрализации, и, наоборот, дайте определение процесса нейтрализации через понятие гидролиза. Какое понятие более обобщающее — «гидролиз» или «нейтрализация»?

399. Ниже приведены примеры уравнений реакций гидролиза некоторых солей, записанные сокращенным молекулярно-ионным способом:



Какие соли и ионы могут подвергаться реакции гидролиза? Сформулируйте правило написания реакции гидролиза.

400. В учебной литературе можно встретить следующие определения гидролиза: 1. «Гидролизом называется обменная реакция веществ с водой. При



этом имеет место смещение равновесия диссоциации воды  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$  вследствие связывания одного из ее ионов (или обоих) ионами растворенного вещества с образованием малодиссоциированного или малорастворенного продукта».

2. «Под гидролизом или гидролитическим расщеплением соли понимают ее разложение водой с получением вновь кислоты и основания, из которых была образована соль».

3. «Гидролиз есть процесс, противоположный процессу образования солей».

4. «Гидролиз — процесс расщепления веществ водой, который отличается тем, что составные части воды соединяются с продуктами расщепления».

5. «Традиционно реакцию взаимодействия ионов соли с водой называют реакцией гидролиза соли».

Отнеситесь критически к каждому определению. Укажите их недостатки и преимущества. Предложите свое собственное определение.

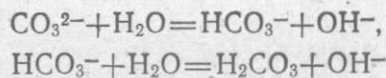
401. Приведите все возможные способы смещения равновесия реакций гидролиза вправо.

402. Перечислите способы подавления реакций гидролиза.

403. Можно ли смещать вправо равновесие реакций гидролиза увеличением концентрации соли?

404. Чем объясняется, что равновесие гидролиза смещается вправо при разбавлении (ведь при этом уменьшается концентрация соли)?

405. Перечислите способы смещения равновесия реакций гидролиза



вправо. Как можно судить, что проходит вторая стадия?

406. Известно, что увеличение концентрации соли (иона) смещает равновесие гидролиза вправо. Добавление воды также должно смещать равновесие вправо, но ведь добавление воды равносильно уменьшению концентрации иона. Как выйти из противоречия? Зависит ли pH раствора гидролизующейся соли от ее концентрации?

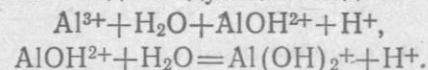
407. В раствор соды, имеющий щелочную среду, приливается раствор кислоты. Можно ли сказать, что имеет место реакция нейтрализации?

408. Приготовлены растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{CuSO}_4$ . Напишите по стадиям уравнения реакций гидролиза. На основании чего можно утверждать, что последняя стадия реакции гидролиза не проходит? Как осуществить последнюю стадию гидролиза? Почему последняя стадия реакции гидролиза в растворе, приготовленном растворением соли в воде, не проходит?

409. В какой степени протекает гидролиз соли  $\text{NaHCO}_3$ ?

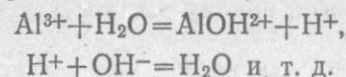
410. Расположите  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaOH}$  в порядке роста значений pH растворов одинаковой концентрации анионов.

411. Реакцию гидролиза иона алюминия обычно представляют в виде следующих стадий:



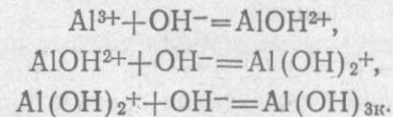
Чтобы сместить равновесие реакций гидролиза вправо и получить  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , добавляют щелочь. Как вы думаете, какой способ объяснения более правильный:

1. Ионы гидроксидов взаимодействуют с ионами водорода с образованием молекул воды

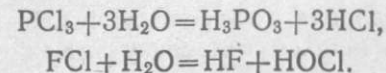


Поэтому равновесие смещается согласно принципу Ле Шателье вправо.

2. При добавлении щелочи происходит непосредственное взаимодействие катионов с ионами гидроксидов:



412. Реакции гидролиза  $\text{PCl}_3$  и  $\text{FCl}$  протекают согласно следующим уравнениям:



Почему в одной реакции образуется HCl, а в другой — HОCl? Постарайтесь найти правило, позволяющее предсказывать продукты в такого типа реакциях гидролиза.

413. Какие соли железа гидролизуются сильнее — FeCl<sub>2</sub> или FeCl<sub>3</sub> — и почему?

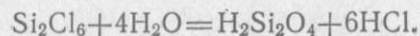
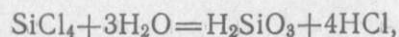
414. рН какого раствора выше: SnCl<sub>2</sub> или SnCl<sub>4</sub>? (При одинаковых концентрациях.)

415. Предскажите различия в процессах гидролиза SnCl<sub>4</sub> и Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

416. Какова среда раствора NO<sub>2</sub> в воде?

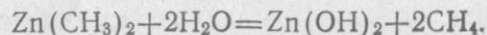
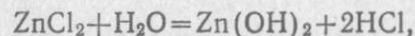
417. Чем отличается гидролиз BCl<sub>3</sub> от гидролиза BF<sub>3</sub>? Отличается ли гидролиз AlCl<sub>3</sub> от гидролиза AlF<sub>3</sub>?

418. Гидролиз SiCl<sub>4</sub> и Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> проходит по уравнению



Как проходит гидролиз Si<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>?

419. Укажите наиболее важные различия в следующих реакциях:



420. Объясните, почему растворы солей TI<sup>+</sup> имеют щелочную среду, а TI<sup>3+</sup> — кислую?

421. Выведите формулы для расчета констант гидролиза всех типов солей. Выразите константу гидролиза через ионное произведение воды  $K_w$  и константу диссоциации слабой кислоты и слабого основания. Укажите, какие приближения вы сделали при выводе формул. Каковы границы применимости выведенных соотношений?

422. Выведите формулы для расчета концентраций ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> и рН растворов всех типов гидролизующихся солей через ионное произведение воды  $K_w$ , константу диссоциации слабой кислоты и слабого основания. Каковы границы применимости выведенных соотношений? От каких факторов зависят концентрации ионов водорода и гидроксидов и рН растворов солей, подвергающихся гидролизу? Как изменяются

концентрации ионов водорода или гидроксидов и значения рН при увеличении концентрации соли в 2, 4 и 10 раз?

423. Насыщенный раствор виннокислого калия KС<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub> имеет рН=3,56 (25°C). Напишите уравнение реакции гидролиза. Какие нужны данные для вычисления концентрации раствора?

424. Раствор, содержащий в 1 л 10,21 г фталевокислого калия KС<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>, имеет рН=4,01. Напишите уравнение реакции гидролиза и рассчитайте константу гидролиза.

425. Раствор, содержащий в 1 л 3,81 г тетраборнокислого натрия Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O (бура), имеет рН=9,18. Напишите уравнение реакции гидролиза и вычислите константу первой стадии гидролиза, предполагая, что она обуславливает среду раствора.

426. К раствору аммиака приливается раствор соляной кислоты той же концентрации. В полученном растворе  $C_{\text{NH}_4^+} = 0,01$  моль/л. Рассчитайте рН этого раствора ( $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$ ).

427. В справочнике для гидроксида аммония приведено две константы диссоциации — истинная,  $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 6,3 \cdot 10^{-5}$  и кажущаяся,  $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$ . В чем состоит причина их различия? Как они определены? Какой константой следует пользоваться для расчета рН раствора кислоты или прогидролизованной соли?

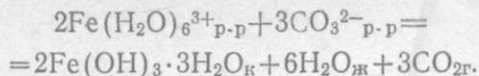
428. Каковы должны быть заряд иона (положительный, отрицательный, высокий, низкий) и его размеры (большой, небольшой), чтобы, прогидрозовавшись, ион дал раствор с наименьшим значением рН.

429. При действии на ионы Al<sup>3+</sup> в водном растворе сульфид-ионами образуется осадок гидроксида алюминия, а не сульфида алюминия. Объясните причину этого явления.

430. При сливании водных растворов хлорида хрома CrCl<sub>3</sub> и сульфида натрия Na<sub>2</sub>S образуется осадок гидроксида хрома, а не сульфида хрома, в то время как в аналогичных операциях образуются осадки Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, FeS, MnS, NiS, CoS. Объясните.

431. При пропускании диоксида углерода в раствор ионов трехвалентного железа карбонат железа Fe<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> не образуется, а осаждается гидроксид

железа:



Почему гидроксид устойчивее карбоната? Как получить карбонат железа? Как будет вести себя карбонат железа при контакте с водой? Каковы причины самопроизвольного прохождения написанной реакции?

432. Приведите признаки необратимого гидролиза.

433. В чем состоит отличие реакций гидролиза  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  и  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ?

434. Чем различаются реакция взаимодействия  $\text{AlCl}_3$  с  $\text{H}_2\text{S}$  и реакция  $\text{AlCl}_3$  с  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ?

435. Объясните следующие факты:  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  растворяется в избытке щелочи, а  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  не растворяется,  $\text{CaS}$  гидролизуетея водой, а  $\text{ZnS}$  не гидролизуетея.

436. Почему при прибавлении к раствору  $\text{NaOH}$  нескольких капель раствора алюминиевой соли не получается никакого осадка, но при прибавлении нескольких капель раствора  $\text{NaOH}$  к раствору алюминиевой соли осадок образуется?

Таблица 25

С, моль/л	pH
0	7
0,01	6,9
0,02	6,8
0,03	6,75
0,04	6,7

437. Хлорид калия — сильный электролит. Тем не менее его растворы не имеют нейтральной среды (табл. 25). Как это объяснить?

438. Предскажите среду водных растворов  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

439. 1%-ные растворы фосфатов  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  имеют следующие значения pH: 12,1; 8,9 и 4,6. Объясните причины.

440. В одном из пособий по химии написано, что слабощелочная среда раствора двухзамещенного фосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  вызвана тем, что образующийся при гидролизе ион  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  диссоциирует с образованием ионов  $\text{H}^+$ , которые и вызывают ослабление щелочности раствора. Все ли корректно в этом объяснении? Напишите уравнения реакций, проте-

кающих в растворе. Достаточно ли ионов водорода от диссоциации  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  для создания слабощелочной среды раствора?

441. Какова среда раствора  $\text{NaHCO}_3$ ?

442. При нагревании раствора  $\text{NaHCO}_3$  среда из очень слабощелочной превращается в сильнощелочную. Почему?

443. В водном растворе  $\text{Na}_2\text{HSO}_4$  возможны следующие реакции гидролиза иона  $\text{HSO}_4^-$ :



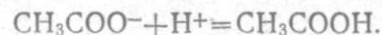
Какая из реакций более вероятна и какую можно ожидать среду раствора?

444. 1%-ные растворы  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  имеют pH соответственно 10,2 и 4,2. В чем причина столь резкого различия pH растворов?

445. Какими процессами и какими факторами определяется pH растворов кислых и основных солей?

446. Напишите уравнение процессов, обуславливающих ту или иную среду водных растворов следующих солей:  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NaHS}$ ,  $\text{NH}_4\text{HS}$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{AlOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{FeOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

447. Буферное действие ацетатного буфера (смесь ацетата натрия и уксусной кислоты) обычно объясняют следующими реакциями:

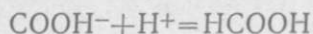


Будет ли сохраняться буферное действие на  $\text{OH}^-$ , если взять только  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ? Будет ли сохраняться буферное действие на  $\text{H}^+$ , если взять только  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ?

448. В табл. 26 приведены значения pH 0,1M растворов  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  и буферных растворов. Объясните, почему растворы  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$  не считаются буферными? Предложите формулы для расчета pH растворов при осуществлении описанных операций.

449. Будет ли обладать буферным действием смесь слабой кислоты и соли другой слабой кислоты, например раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{NaCOOH}$ ? В этом растворе при прибавлении кислоты будет проходить

реакция



и при прибавлении щелочи:

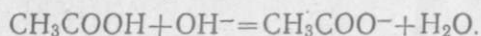


Таблица 26

Раствор	рН			
	исходного раствора	после добавления 1 мл 0,10 М раствора HCl к 100 мл раствора	после добавления 1 мл 0,10 М раствора NaOH к 100 мл раствора	после 10-кратного разбавления водой
0,10 М HCl	1,00	1,00	1,01	2,00
0,10 М NaOH	13,00	12,99	13,00	12,00
0,10 М CH <sub>3</sub> COOH + 0,10 М NaCH <sub>3</sub> COO	4,76	4,75	4,77	4,76
0,10 М NH <sub>4</sub> OH + 0,10 М NH <sub>4</sub> Cl	9,26	9,25	9,28	9,27

450. Ацетатный буфер имеет состав CH<sub>3</sub>COOH + CH<sub>3</sub>COONa. Будет ли смесь CH<sub>3</sub>COOH + CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> буферной?

451. При приливании к раствору сильной кислоты щелочи рН раствора вначале нейтрализации почти не изменяется. Тем не менее раствор сильной кислоты (как и щелочи) не называют буферным. Почему?

452. К буферному раствору HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>—H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> добавлена кислота. Какая из реакций протекает в большей степени:

- 1) HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sub>p-p</sub> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup><sub>p-p</sub> = H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup><sub>p-p</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>ж</sub>,
- 2) H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup><sub>p-p</sub> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup><sub>p-p</sub> = H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sub>p-p</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>ж</sub>.

К тому же раствору добавлена щелочь. Какая из реакций проходит в растворе в большей степени:

- 3) HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sub>p-p</sub> + OH<sup>-</sup><sub>p-p</sub> = PO<sub>4</sub><sup>3-</sup><sub>p-p</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>ж</sub>,
- 4) H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup><sub>p-p</sub> + OH<sup>-</sup><sub>p-p</sub> = HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sub>p-p</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>ж</sub>.

453. Если приготовить раствор из 48,5 мл 0,2 М соляной кислоты и 25,0 мл 0,2 М хлорида калия, то рН этого раствора будет 1,0. Вычислите рН раствора, состоящего из 48,5 мл 0,2 М HCl и 25 мл воды, и объясните, почему первый раствор относится к буферным.

454. В табл. 27 приведено два состава буферных растворов с низкими значениями рН. Во сколько раз необходимо увеличить концентрацию соляной кислоты в водном растворе и в буферном растворе с хлоридом калия, чтобы рН раствора возрос на единицу? Почему растворы названы буферными?

Таблица 27

Состав		рН
0,2М KCl, мл	0,2М HCl, мл	
25,0	48,5	1,0
88,1	11,9	2,0

455. Рассчитать концентрацию ионов водорода в буферной смеси CH<sub>3</sub>COOH + CH<sub>3</sub>COONa можно по формуле

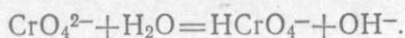
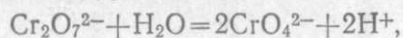
$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$$

Выведите эту формулу и формулу для вычисления концентрации ионов водорода в буферной смеси NH<sub>4</sub>OH + NH<sub>4</sub>Cl. Выведите формулы для расчета рН буферных смесей. Перечислите ограничения в применении этих формул.

456. Водные растворы бихромата калия имеют кислую среду, а хромата — щелочную. Объясните причины и напишите уравнения реакций.

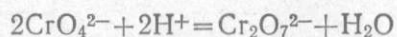
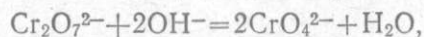
457. Если в воде растворить хромат натрия и бихромат натрия, то в растворе будут одновременно присутствовать бихромат- и хромат-ионы в различных концентрациях. Напишите уравнение реакций образования одних ионов из других в водных растворах и укажите способы повышения их концентрации.

458. Реакции гидролиза бихромат-иона и хромат-иона выражаются уравнениями:



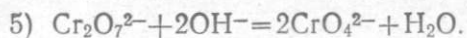
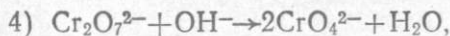
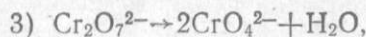
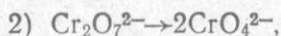
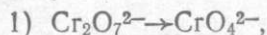
Напишите уравнения реакций перевода одного иона в другой при изменении среды раствора.

459. На примере реакций перевода одного иона в другой при изменении среды раствора

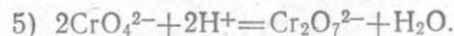
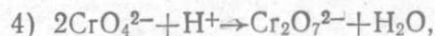
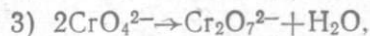
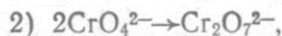
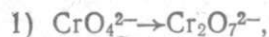


сформулируйте главное условие осуществимости такого перехода.

460. Ниже дан пример последовательности операций при составлении уравнений реакций перевода одного иона в другой при изменении среды раствора. Предположим, что ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  следует перевести в ион  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Тогда



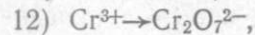
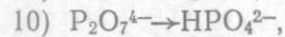
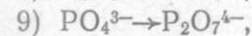
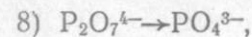
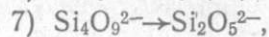
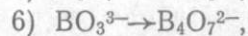
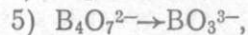
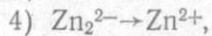
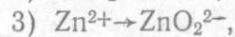
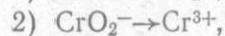
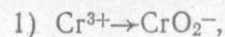
Противоположный переход записывается в обратном направлении:



Обратите внимание на то, как определяется ион ( $\text{OH}^-$  или  $\text{H}^+$ ), способствующий переводу одного иона в другой, и когда справа прибавляется молекула воды. Записать уравнение со знаком равенства можно, только убедившись в равенстве числа атомов и зарядов по обе стороны от знака равенства. Проверьте

составленный вами алгоритм написания уравнений на примере переходов  $\text{Al}^{3+}$  в  $\text{AlO}_2^-$  и  $\text{AlO}_2^-$  в  $\text{Al}^{3+}$ .

461. Напишите уравнение реакций превращения ионов:



При составлении уравнений реакций пользуйтесь следующими правилами: уравнивать числа атомов, определяющих название иона (хром, цинк, бор, фосфор и т. д.), подсчитать число атомов кислорода в обеих частях уравнения, и, если слева имеется избыток атомов кислорода, перед знаком равенства прибавляются ионы водорода, а если недостаток — прибавляются ионы гидроксила. Справа приписывается молекула воды и уравниваются числа атомов кислорода и водорода по обе стороны знака равенства. Какие уравнения не составляются при помощи созданного вами алгоритма и почему?

462. Приведите все возможные причины, почему в кислой среде устойчив бихромат-ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , а в щелочной — хромат-ион  $\text{CrO}_4^{2-}$ ?

463. Вычислите концентрации ионов в 0,1 М растворе  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , если



464. В 0,3 М растворе  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  мышьяк в зависимости от среды раствора присутствует в виде ионов  $\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}^{3-}$  при  $\text{pH} > 13$ ,  $\text{HAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{2-}$  при  $7 < \text{pH} < 11$  и  $\text{H}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$  при  $\text{pH} < 6$ . Напишите уравнения процессов взаимных переходов ионов при изменении среды раствора.

465. Бихромат-ион в кислой среде, будучи окислителем, переходит в ион  $\text{Cr}^{3+}$ . Уравнения реакции

электронно-ионным методом составляются в следующей последовательности:

1.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ ,
2.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$ ,
3.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ ,
4.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ ,
5.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ .

Опишите словами электронно-ионный способ подбора коэффициентов окислительно-восстановительных реакций. Воспользовавшись созданным алгоритмом, подберите коэффициенты в уравнении  $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ .

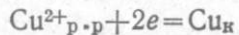
466. Подберите коэффициенты уравнений реакций:

1.  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{NO}_\Gamma$ ,
2.  $\text{As}_4\text{S}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AsO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_\Gamma$ ,
3.  $\text{FeAsS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{AsO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_\Gamma$ ,
4.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$ ,
5.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{I}^-$ ,
6.  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6, \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,
7.  $\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ,
8.  $\text{Fe}_3\text{P} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{PO}_4^{3-}, \text{NO}$ ,
9.  $\text{Fe}_3\text{P} + \text{HCl} \rightarrow \text{Fe}^{2+}, \text{PH}_{3\Gamma}, \text{H}_{2\Gamma}$ ,
10.  $\text{Fe}_3\text{P} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{PO}_3^{3-}, \text{NO}$ ,
11.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}, \text{HBr}$ .

467. Если металлы опускать в растворы их солей (стандартные концентрации), то на поверхности металла образуется или отрицательный, или положительный заряд. Каковы условия образования того или иного заряда? Каковы условия отсутствия заряда? Каким способом можно регулировать величину заряда и изменять его знак?

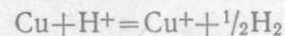
468. В соответствии с величиной стандартного восстановительного потенциала медь не должна вытеснять водород из растворов кислот. Однако медь растворяется в концентрированной соляной кислоте и в растворе сероводорода. Объясните эти экспериментальные факты.

469. Обсудите все возможные способы смещения равновесия



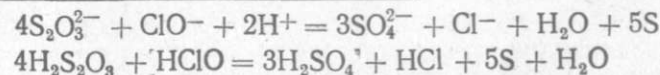
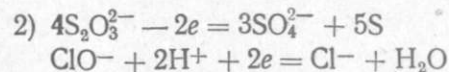
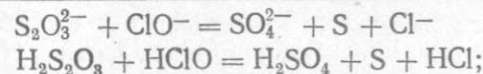
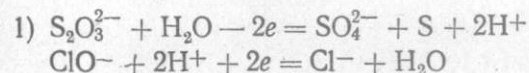
в сторону образования металлической меди и в сторону ее растворения.

470. Медь не растворяется в кислотах-неокислителях, так как равновесие



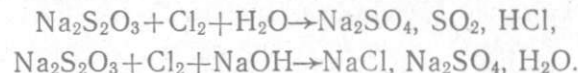
сильно смещено влево. Предложите все возможные способы смещения равновесия вправо, т. е. в сторону растворения меди.

471. Взаимодействие ионов  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{ClO}^-$  можно описать двумя способами:



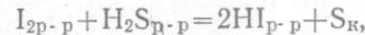
В чём причина возможного подбора различных коэффициентов? Какому уравнению следует отдать предпочтение? Предскажите факторы, благоприятствующие первому или второму процессам.

472. Подберите коэффициенты в следующих уравнениях:

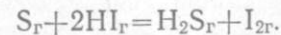


Как объяснить изменение механизма реакции при изменении среды?

473. В водном растворе сероводород окисляется йодом

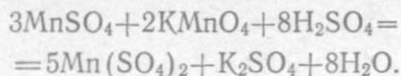


но в газовой фазе, наоборот, сера окисляет йодоводород:



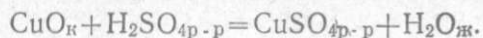
Приведите все возможные объяснения этого явления.

474. Процесс взаимодействия  $\text{MnSO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$  в присутствии концентрированной серной кислоты может быть описан уравнением



Однако продукт реакции имеет черный цвет. В чем причина? Предложите другие уравнения процесса и способы доказательства их правильности.

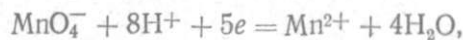
475. Иногда растворение меди в серной кислоте описывают при помощи следующих двух уравнений:



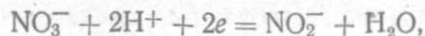
Предложите способы экспериментального и теоретического доказательства образования оксида меди. Насколько реален этот механизм процесса?

476. Какие преимущества и недостатки обнаруживают  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , когда их используют как окислители в объемном анализе?

477. Для того чтобы определить возможность протекания окислительно-восстановительной реакции, следует из таблиц стандартных восстановительных потенциалов выписать потенциалы процессов окисления и восстановления и составить уравнение реакции, для которой э. д. с. будет положительной величиной ( $\Delta G^\circ = -nE^\circ F$ ). Определим возможность взаимодействия  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{MnO}_4^-$ . Потенциалы восстановления (электроны прибавляются перед знаком равенства!) согласно табличным данным равны:



$$E^\circ_{\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-} = +1,51\text{В},$$



$$E^\circ_{\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-} = +0,94\text{В}.$$

Направление окислительно-восстановительной реакции определяется направлением самопроизвольного перехода электронов с электрода, где вероятность их образования выше, на электрод, где эта вероят-

ность ниже. Первый электрод имеет больший отрицательный заряд или меньший положительный по отношению ко второму. Так как электроны с первого электрода уходят, то реакцию на нем следует писать так, чтобы электроны отдавались, т. е. в направлении, противоположном тому, которое дано в таблице восстановительных потенциалов.

Следовательно, уравнение реакции на первом электроде следует переписать в противоположном направлении и сложить с уравнением реакции на втором электроде, умножив их на такие коэффициенты, чтобы число принятых электронов равнялось числу отданных. Электродные потенциалы не умножаются на коэффициенты, а алгебраически складываются:

$$\times 5 \left| \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} - 2e = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+, E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} = -0,94\text{В}; \right.$$

$$\times 2 \left| \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}, E^\circ_{\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-} = +1,51\text{В} \right.$$

---


$$\text{э. д. с.} = 1,51 - 0,94 = +0,57\text{В}.$$

Положительное значение э. д. с. говорит о правильности расчета. Полученное уравнение описывает самопроизвольный процесс при стандартных температуре и условиях ( $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $p = 101,3 \cdot 10^3$  Па, концентрации всех ионов и молекул равны по 1 моль/л).

Ваша задача состоит в том, чтобы составить алгоритм (наиболее краткое и строгое предписание) для определения направления окислительно-восстановительных реакций и расчета их э. д. с. при стандартных условиях.

478. Почему при суммировании двух полуреакций с любым одинаковым числом электронов для вычисления э. д. с. суммарной реакции достаточно просто сложить электродные потенциалы полуреакций, не принимая в расчет числа электронов в реакции?

479. Откройте таблицу стандартных восстановительных потенциалов. Найдите самое высокое и самое низкое значения потенциалов. Объясните, почему неизвестны более высокие и низкие значения потенциалов?

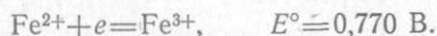
480. В табл. 28 приведены стандартные восстановительные потенциалы галогенов. Как изменяется

Таблица 28

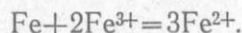
Электрод	Реакция	$E^\circ, \text{В}$
$2\text{F}^-/\text{F}_2$	$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	+2,87
$2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1,36
$2\text{Br}^-/\text{Br}_2$	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	+1,09
$2\text{I}^-/\text{I}_2$	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	+0,54

окислительная способность галогенов в виде простых веществ при переходе от фтора к йоду? Какой элемент обладает аномальными свойствами? Действием какого галогена можно перевести  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$ ,  $E^\circ = 0,77 \text{ В}$ ).

481. Можно ли металлическим железом перевести  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$ , если

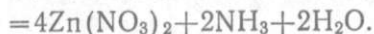
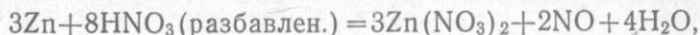
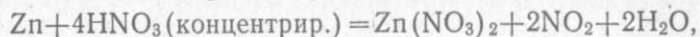


482. При действии раствором, содержащим  $\text{Fe}^{3+}$ , на металлическое железо образуется раствор  $\text{Fe}^{2+}$ :



Напишите по аналогии реакцию между  $\text{Cu}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

483. В чем причина различных продуктов реакций:



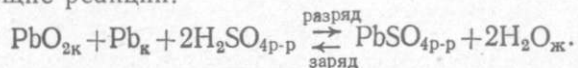
484. Предложите все возможные способы перевода в водном растворе ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ .

485. Взаимодействие ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в водном растворе в присутствии кислорода проходит по уравнению



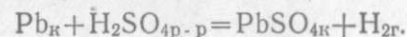
Напишите уравнения этой реакции в кислой среде.

486. В свинцовом аккумуляторе происходят следующие реакции:



Перечислите требования к реакции, которые позволили использовать ее для аккумулятора.

487. Объясните, почему в свинцовом аккумуляторе не проходит реакция:



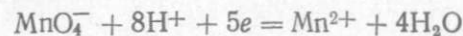
488. Возможно ли взаимодействие иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{ClO}_3^-$ ?

489. По отношению к воде вещества можно разделить на два класса — окислители и восстановители. Какими факторами определяется положение вещества в том или ином классе?

490. Укажите возможные продукты взаимодействия с водой сильных восстановителей и сильных окислителей.

491. Сильные восстановители способны выделять водород из водных растворов, а сильные окислители — кислород. Напишите уравнения реакций.

492. Будет ли перманганат-ион выделять кислород из воды в кислом растворе, если



$$E^\circ_{\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-} = 1,491 \text{ В},$$



493.  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  растворяется в водном растворе кислоты (1 М). Устойчив ли этот раствор?

494. Ионы  $\text{Mn}^{3+}$  в водном растворе претерпевают взаимодействия по двум различным реакциям, в результате которых образуются  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}^+$ . Напишите уравнения этих реакций. Предскажите, какая реакция преобладает?

495. Вычислите э.д.с. реакции диспропорционирования

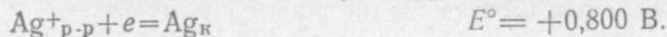


если:



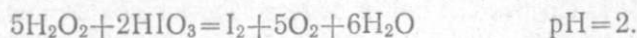
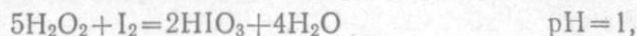


496. Стандартный потенциал реакции равен



Каков будет потенциал 1 кг металлического серебра в 1 М растворе  $\text{AgNO}_3$ ?

497. Окислительно-восстановительные свойства веществ часто зависят от pH раствора. Например:



В чем причина этого явления?

498. Как понять выражение, что « $\text{Sn}^{2+}$  как окислитель сильнее  $\text{Pb}^{2+}$ »?

499. При приливании раствора фторид-иона к слабому раствору  $\text{FeCl}_3$  раствор почти обесцвечивается, а восстановление иона  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  заметно облегчается. Объясните.

500. Присутствие ионов  $\text{CN}^-$  облегчает переход ионов  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{Co}^{3+}$ , а ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  — в  $\text{Cu}^+$ . Почему?

501. Какой из растворов более устойчив:  $\text{CoSO}_4$  или  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ ?

502. В каком состоянии двухвалентный кобальт проявляет более сильные восстановительные свойства — в виде иона  $\text{Co}^{2+}$  (т. е.  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ) или в виде иона  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ? Эти ионы превращаются в ионы  $\text{Co}^{3+}$  (т. е.  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ) и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  соответственно.

503. В каком виде трехвалентный кобальт более стабилен и в каком проявляет более сильные окислительные свойства  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  или  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ?

504. Обсудите восстановительные потенциалы

$$E^\circ_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}} = -0,41 \text{ В,}$$

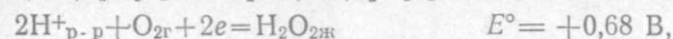
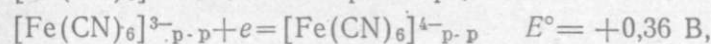
$$E^\circ_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}} = +0,84 \text{ В,}$$

$$E^\circ_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}} = +1,51 \text{ В}$$

с точки зрения возможности существования в водном растворе двухзарядных ионов.

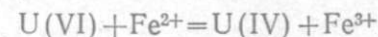
505. В чем причина, почему  $\text{Mn}^{2+}$  как окислитель слабее  $\text{Cr}^{2+}$ ?

506. Как будет реагировать пероксид водорода с ионами  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  в кислом растворе и с ионами  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  в щелочном растворе, если:



507. В каком состоянии трехвалентное железо более сильный окислитель — в виде иона  $\text{Fe}^{3+}$  (т. е.  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ) или в виде  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ? Указанные ионы переходят в ионы  $\text{Fe}^{2+}$  (т. е.  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ) и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  соответственно.

508. Реакция



проходит влево в сернокислых растворах и меняет направление вправо при прибавлении фосфат-ионов. Почему?

509. Объясните различие в стандартных восстановительных потенциалах:



Какое валентное состояние кобальта более устойчиво и каково влияние лигандов на устойчивость?

510. Как влияет прибавление  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SCN}^-$  к растворам двухвалентного кобальта и меди на их стабильность?

511. Обсудите причины зависимости стандартных потенциалов ионов церия от природы кислоты:  $E^\circ_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}}$  равны в  $\text{HCl} + 1,28 \text{ В}$ ; в  $\text{HNO}_3 + 1,61 \text{ В}$ ; в  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1,44 \text{ В}$  и в  $\text{HClO}_4 + 1,70 \text{ В}$ .

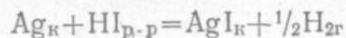
512. Железная и никелевая пластинки погружены в 1 М раствор соляной кислоты и растворяются в ней с выделением водорода. Что произойдет, если пластинки соединить проволокой?

513. Почему для точного измерения э. д. с. гальванического элемента нельзя пользоваться вольтметром (даже очень точным)? Какой способ измерения э. д. с. следует применять?

514. При измерении э. д. с. гальванических элементов по методу компенсации в схему кроме батарей

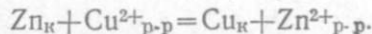
(или аккумулятора) вводят элемент Вестона, отличающийся исключительной стабильностью э. д. с. С какой целью?

515. Разбейте реакцию



на две реакции окисления и восстановления и предложите схему гальванического элемента.

516. Имеется гальванический элемент



Как изменяется э. д. с. элемента, если увеличить концентрацию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ ; если увеличить поверхность цинкового и медного электродов; если в электродный раствор прилить концентрированный раствор  $\text{KCl}$ ; если повысить температуру?

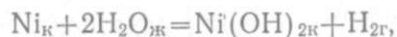
517. Предложите правило, согласно которому окислительно-восстановительную реакцию в водном растворе можно записать как протекающую в гальваническом элементе.

518. Как измерить в водном растворе э. д. с. реакции



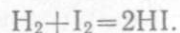
Сконструируйте гальванический элемент и вычислите э. д. с. при стандартных условиях.

519. Как осуществить в гальваническом элементе реакцию



проходящую в водном растворе? Сконструируйте гальванический элемент, вычислите э. д. с. (какие данные нужны?) и сделайте вывод о возможности прохождения реакции.

520. Предложите гальванический элемент для осуществления реакции в водном растворе:



Вычислите э. д. с. при стандартных условиях.

521. Допустим, что температурная зависимость э. д. с. гальванического элемента имеет вид

$$\text{э. д. с.} = a + bT.$$

Чему равны термодинамические характеристики процесса?

522. Вам известны уравнения

$$\Delta G = -nEF,$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\Pi_{\text{прод}}}{\Pi_{\text{исх}}},$$

где  $\Pi$  — произведение концентраций (неравновесных). Выведите уравнение Нерста, т. е. уравнение зависимости потенциалов от концентраций веществ — участников реакции.

523. Стандартные электродные потенциалы (298 К)

$$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe} \quad E^\circ_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = -0,44 \text{ В},$$

$$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag} \quad E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = +0,80 \text{ В}.$$

Вычислите электродный потенциал железа в 0,01 М растворе соли  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ . Вычислите электродный потенциал серебра в 0,001 М растворе  $\text{AgNO}_3$ . Вычислите э. д. с. гальванического элемента, состоящего из железного электрода, погруженного в 0,01 М раствор  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ , и серебряного электрода, погруженного в 0,001 М раствор  $\text{AgNO}_3$ .

524. Стандартные электродные потенциалы (298 К)

$$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu} \quad E^\circ_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +0,34 \text{ В},$$

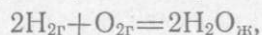
$$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb} \quad E^\circ_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} = -0,13 \text{ В}.$$

Вычислите э. д. с. гальванического элемента, состоящего из медного электрода, погруженного в 0,01 М раствор соли  $\text{CuCl}_2$ , и свинцового электрода, погруженного в 0,001 М раствор соли  $\text{PbCl}_2$ .

525. Определите возможность взаимодействия иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  с ионом  $\text{Cl}^-$  при стандартных условиях и в 2 М растворе соляной кислоты ( $E^\circ_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 1,33 \text{ В}$ ,  $E^\circ_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = 1,36 \text{ В}$ ).

526. В обычном химическом стакане находится 1 М раствор ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{V}^{2+}$ . В этих условиях ионы  $\text{V}^{2+}$  будут восстановителями по отношению к воде и будут выделять водород. До какого предела возможно протекание реакции? Напишите уравнение реакции.

527. Как изменяется э. д. с. водородно-кислородного элемента, в котором протекает реакция

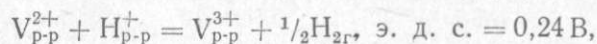


при повышении давления?

528. В обычном химическом стакане находится 1 М раствор ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{V}^{2+}$ . В этих условиях ионы  $\text{V}^{2+}$  будут восстановителями по отношению к воде и из раствора будет выделяться водород. Если водород уходит из сферы реакции, реакция проходит полностью. Вычислите концентрацию ионов водорода и  $\text{V}^{3+}$  в момент завершения реакции. Сколько молей воды было разложено?

529. Как изменяется минимальное напряжение выделения водорода из водных растворов с  $\text{pH}=7$  и  $14$  по сравнению с раствором, в котором  $\text{pH}=1$ .

530. Если приготовить водный раствор, содержащий в 1 л по 1 моль ионов  $\text{V}^{2+}$  и  $\text{H}^+$ , то ионы  $\text{V}^{2+}$ , будучи восстановителями, выделяют водород из воды:

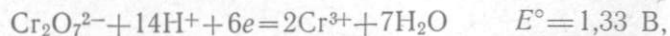


$$\text{э. д. с.} = 0,24 - 0,059 \lg \frac{C_{\text{V}^{3+}} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}}{C_{\text{V}^{2+}} \cdot C_{\text{H}^+}}.$$

При  $p_{\text{H}_2}=0$  и  $C_{\text{V}^{3+}}=0$ , э. д. с.  $>0$  и в 1 М растворе ионов  $\text{V}^{2+}$  выделяется водород. Как узнать, до какого предела возможно прохождение этого процесса?

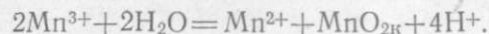
531. Как отличается потенциал водородного электрода в 1 М растворе  $\text{HCl}$  от его потенциала в растворе с активностью ионов водорода, равной единице?

532. К кристаллическому бихромату калия приливается концентрированная соляная кислота. Смесь слегка подогревается. Наблюдается выделение газа бледно-желтого цвета. Напишите уравнение реакции, подберите коэффициенты и объясните возможность прохождения реакции, если стандартные восстановительные потенциалы равны:



533. Э. д. с. гальванической цепи  $\text{Pt}, \text{H}_2 | 1 \text{ М } \text{CH}_3\text{COOH} || 0,5 \text{ М } \text{HCOOH} | \text{H}_2, \text{Pt}$  равна  $0,02065 \text{ В}$ . Определите  $K_{\text{HCOOH}}$ , если  $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ .

534. К какому типу реакций относится следующая реакция:



Как, зная концентрацию ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , вычислить  $\text{pH}$  раствора?

535. Выведите формулу, позволяющую по стандартным восстановительным потенциалам двух электрохимических реакций вычислить константу равновесия окислительно-восстановительной реакции.

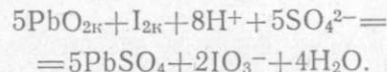
536. Рассчитайте константу равновесия реакции ( $298 \text{ К}$ )



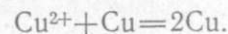
если



537. Рассчитайте константу равновесия реакции (при стандартной температуре):

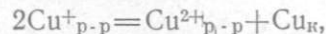


538. Выведите выражение константы равновесия процесса

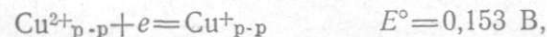


Какими стандартными потенциалами необходимо воспользоваться для вычисления константы равновесия?

539. Вычислите константу реакции диспропорционирования в водном растворе



если



540. В кислом растворе стандартный потенциал пары  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$  равен  $+0,521 \text{ В}$  (при  $25^\circ\text{C}$ ). Вычислите концентрацию ионов  $\text{Cu}^+$  в  $0,01 \text{ М}$  растворе кислоты-

неокислителя (в атмосфере инертного газа) в равновесии с металлической медью.

541. Стандартные восстановительные потенциалы (25°C)



Вычислите константу нестойкости иона  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .

542. Предскажите, каким металлом следует покрыть оловянное изделие, чтобы оно не разрушалось в 1 М растворе KOH (на воздухе).

543. В сернокислом растворе находятся катионы (по 1 моль/л)  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . На платиновых электродах медленно повышается напряжение, и после начала выделения металла оно поддерживается постоянным. Сколько и какого металла выделится при прохождении тока силой 1 А в течение 1 ч?

544. Э. д. с. концентрационных цепей определяется по формуле

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_1}{C_2},$$

где  $C_1 > C_2$ . Выведите формулу для расчета э. д. с. концентрационных цепей, составленных из полуэлементов с различными рН.

545. Вычислите степень диссоциации  $\text{AgNO}_3$  в 1 М растворе, если в нем потенциал серебра по отношению к водородному электроду равен 0,79 В. Рассчитайте э. д. с. по отношению к насыщенному раствору  $\text{AgCl}$ .

546. Электродный потенциал марганцевого электрода, помещенного в раствор его соли ( $\text{Mn}^{2+}$ ), составляет  $-1,1$  В. Какова концентрация ионов марганца в растворе?

547. Какова концентрация ионов водорода и чему равен рН раствора, в котором потенциал платины, омываемой водородом, равен  $-0,236$  В?

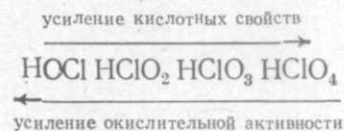
548. Каково число степеней свободы реакционной химической системы в случаях, когда процесс протекает в обычном химическом стакане и в гальваническом элементе?

549. Система образована химической реакцией



Определите число степеней свободы, если реакция проходит при обычных условиях; в гальваническом элементе.

550. В одном из пособий написано: «Если сопоставить друг с другом кислородные кислоты хлора по важнейшим для них химическим свойствам — кислотности и окислительной активности, получается следующая схема:



Что автор понимает под термином «окислительная активность»?

551. Приведите как можно больше примеров различных по природе процессов растворения.

552. В какой мере процессы растворения могут относиться к химическим или физическим процессам?

553. Каковы условия (с термодинамической точки зрения) процессов образования осадков и их растворения?

554. Укажите, как изменится растворимость хлорида серебра при прибавлении в насыщенный раствор  $\text{AgCl}$  одного из следующих веществ: сахар,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

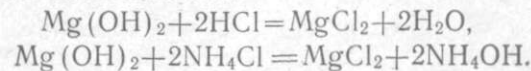
555. Напишите уравнения реакций взаимодействия (и растворения) концентрированной серной кислоты с кристаллическими  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  и  $\text{NaI}$ . Каковы причины взаимодействий?

556. Объясните, почему труднорастворимая соль слабой кислоты легко растворяется в более сильной кислоте. Приведите примеры.

557. Как изменится растворимость  $\text{BaF}_2$  при приливании в его насыщенный водный раствор раствора соляной кислоты?

558. Как изменится растворимость  $\text{CaCrO}_4$  при уменьшении рН раствора?

559. Гидроксид магния растворим в кислотах и в растворах солей аммония:

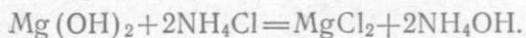
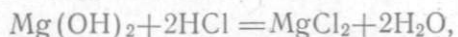


Укажите характерные признаки, общие для обеих реакций.

560. Гидроксид магния растворим в кислотах и в растворах солей аммония. Можно ли рассматривать последние как кислоты?

561. Гидроксид магния растворим в кислотах и в растворах солей аммония. Укажите способы повышения его растворимости.

562. Гидроксид магния растворяется в кислотах и в растворах солей аммония:



Хорошо известно, что карбонат магния растворяется в кислотах:



Как вы думаете, будет ли карбонат магния растворяться в растворах солей аммония?

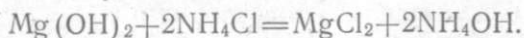
563. Гидроксид магния растворяется в кислотах и в растворах солей аммония. Можно ли ожидать, что гидроксид кальция будет вести себя аналогично?

564. В одном пособии по химии написано: «При пропускании  $\text{CO}_2$  в жидкость, содержащую взвешенный  $\text{MgCO}_3$ , происходит растворение осадка, обусловленное реакцией по схеме:



Можно ли считать уравнение реакции правильным, если известно, что в кристаллическом состоянии  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  получается при давлении диоксида углерода в 18 атм ( $0^\circ\text{C}$ ), он очень неустойчив и на воздухе отщепляет  $\text{CO}_2$ . Назовите причину растворения  $\text{MgCO}_3$  в воде, насыщенной диоксидом углерода.

565. Некоторые гидроксиды способны растворяться в растворах солей аммония. Например, гидроксид магния растворяется в растворе хлорида аммония согласно уравнению реакции:



Как вы думаете, какими факторами обусловлена растворимость одних гидроксидов и нерастворимость

других в растворах солей аммония? Например,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  растворим много хуже  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , а  $\text{Be}(\text{OH})_2$  практически не растворим.

566. Изомеры  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  различаются по растворимости: растворимость цис-изомера 2,5 г/л, а транс-изомера — 0,4 г/л ( $25^\circ\text{C}$ ). Какой изомер более устойчив? Укажите знак теплового эффекта перехода одного изомера в другой.

567. Растворимость хлорида кальция в воде при  $10^\circ\text{C}$  составляет 65,0 г, а при  $50^\circ\text{C}$  132,0 г безводного вещества на 100 г чистой воды. К раствору хлорида кальция прибавляется некоторое количество хлорида кальция. Температура раствора понизится или повысится?

568. Если через раствор  $\text{ZnCl}_2$  пропускать  $\text{H}_2\text{S}$ , то образуется осадок сульфида цинка. Как сделать, чтобы осаждение произошло практически полностью? Как предотвратить осаждение?

569. Почему нельзя получать хлорид серебра смешением растворов хлорида бария и сульфата серебра?

570. Каковы причины низкой растворимости  $\text{KClO}_4$ ?

571. Реки ежегодно вносят в океан около 1,5 млн. т карбоната кальция, однако солевой состав океанической воды остается практически неизменным. Объясните, почему?

572. Растворимость  $\text{CaCO}_3$  в воде возрастает при добавлении в раствор солей аммония. Почему? Почему соли щелочных металлов не повышают его растворимости?

573. При кипячении с раствором хлорида аммония карбонат кальция полностью разлагается. Как это объяснить? Напишите уравнение реакций. Почему соли щелочных металлов не обладают подобным действием?

574. Как объяснить тот факт, что при обработке раствора соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при помощи  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  среда раствора из слабощелочной переходит в сильно щелочную?

575. Хлорид серебра растворяется в растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Будет ли  $\text{AgCl}$  растворяться в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $\text{NaCl}$ ?

576. К растворам сульфата меди приливаются следующие растворы: NaOH, NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>S, NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>S. Опишите происходящие явления. Напишите уравнения реакций. Объясните.

577. Какой из растворов следует использовать для промывания осадка CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, чтобы уменьшить его унос промывными водами: CaCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, чистая вода. (Концентрации всех растворов одинаковы.)

578. Почему PbSO<sub>4</sub> растворим в концентрированном растворе ацетата натрия?

579. Обсудите тот факт, что LiF менее растворим в воде по сравнению с LiI, но в то же время AgI растворим хуже AgF.

580. В табл. 29 приведены составы комплексных соединений хлорида кобальта с аммиаком, количества осаждаемого при действии AgNO<sub>3</sub> хлора и число ионов, на которое распадается соль (по данным электропроводности). Объясните причины осаждения хлорида серебра. Напишите координационные формулы соединений.

Таблица 29

Состав соединения	Количество осаждаемого хлора	Число ионов
CoCl <sub>3</sub> ·6NH <sub>3</sub>	осаждается весь хлор	4
CoCl <sub>3</sub> ·5NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	осаждается весь хлор	4
CoCl <sub>3</sub> ·5NH <sub>3</sub>	осаждается 2/3 хлора	3
CoCl <sub>3</sub> ·4NH <sub>3</sub>	осаждается 1/3 хлора	2

581. При действии H<sub>2</sub>S на раствор Fe<sup>3+</sup> выпадает осадок Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, при обработке которого раствором соляной кислоты происходит реакция



Можно ли считать, что здесь имеет место растворение сульфида железа? Почему не образуется FeCl<sub>3</sub> (кислород отсутствует)? На основании этого процесса иногда считают, что Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> представляет собой смесь FeS и S. Можно ли это экспериментально доказать или опровергнуть? Какие теоретические соображения выступают за и против этого мнения?

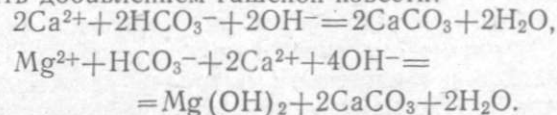
582. При пропускании сероводорода в раствор пятивалентного мышьяка получается смесь сульфидов As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Почему? Напишите уравнения реакций. Можно ли регулировать количества сульфидов в осадке?

583. Фторид алюминия очень плохо растворим в безводной фтороводородной кислоте, но хорошо растворим в ней в присутствии фторида натрия. Как можно объяснить этот факт?

584. Объясните, почему в виде осадков Co(OH)<sub>3</sub> устойчивее Co(OH)<sub>2</sub>, но в растворе CoSO<sub>4</sub> устойчивее Co<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>?

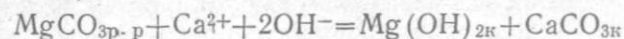
585. Почему V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворим в HF, но не растворим в HCl?

586. Карбонатную жесткость воды можно устранить добавлением гашеной извести:

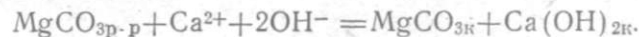


Почему образуется гидроксид магния, а не карбонат магния? Какие справочные данные вам нужны для ответа на вопрос?

587. Какая из двух реакций имеет место при обработке насыщенного раствора MgCO<sub>3</sub> гидроксидом кальция:



или



588. Напишите уравнения реакций, протекающих при сливании растворов CrCl<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>S, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>S, FeCl<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

589. Почему в данном растворителе если кислоты и основания растворимы, то амфотерное соединение обычно растворимо плохо?

590. Почему Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не растворим в H<sub>2</sub>O, а Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> мгновенно гидролизуеться?

591. Гидроксид алюминия очень плохо растворим в воде, но хорошо растворим в ней в присутствии гидроксида натрия, однако после введения в раствор триоксида серы (или серной кислоты) снова выпа-

дает осадок гидроксида алюминия. Напишите реакции. Назовите это явление. Приведите примеры аналогичных реакций, проходящих в водных и безводных растворах.

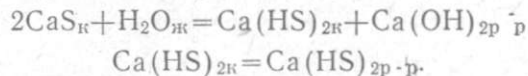
592. Фторид алюминия очень плохо растворим в безводной фтороводородной кислоте, но легко растворяется в ней в присутствии фторида натрия; однако после введения в раствор фторида бора снова выпадает осадок фторида алюминия. Напишите реакции, объясните причины их прохождения. Как называется это явление? Приведите примеры аналогичных реакций.

593. Если смешать в водном растворе эквивалентные количества  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , то получается осадок  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Напишите уравнение реакции. Объясните ее прохождение.

594. Сульфат свинца плохо растворим в воде ( $\text{ПР} = 1,3 \cdot 10^{-8}$ ) и не образует гидратов, но сульфат олова очень хорошо растворим в воде и кристаллизуется в виде  $\text{SnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В чем заключена причина этого явления?

595. Осадок  $\text{BaSO}_4$  промывается водой, 0,01 М раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или 0,01 М раствором  $\text{BaCl}_2$ . Какой раствор наиболее удобен?

596. Сульфиды щелочных металлов хорошо растворимы в воде и сильно гидролизуются. Сульфиды щелочноземельных металлов в воде не растворимы, однако, претерпевая гидролиз и превращаясь в кислые сульфиды, они переходят в раствор:



Предложите все возможные пути доказательства такого трактования растворимости  $\text{CaS}$  в воде.

597. Ниже приведен перечень веществ, среди которых только для некоторых можно записать выражение произведения растворимости:

$\text{BaCl}_2$	—
$\text{BaSO}_4$	$\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$
сахар	—
$\text{H}_2\text{SO}_4$	—

глицерин

—

$\text{NaCl}$

—

$\text{AgCl}$

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

$\text{Fe}(\text{OH})_3$

$\text{ПР} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$

$\text{Al}$

—

$\text{CH}_3\text{COOH}$

—

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$

$\text{Na}_3\text{PO}_4$

—

$\text{I}_2$

—

Укажите необходимые признаки веществ и растворов, для которых можно применять правило произведения растворимости (хорошая, плохая, малая, большая растворимость, сильный, слабый электролит, неэлектролит, соль, основание, кислота и т. д.).

598. В табл. 30 даны свойства некоторых веществ и произведения растворимости, если они могут быть написаны. Укажите, какими признаками должно обладать рассматриваемое вещество, чтобы для него можно было написать выражение произведения растворимости (для насыщенного раствора).

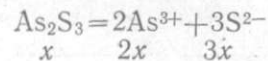
599. Просмотрите определения понятия «произведение растворимости» не менее, чем в десяти учебниках химии. Найдите ошибки и предложите собственное правильное определение.

600. Ниже дана схема расчета произведения растворимости по известному значению растворимости. Растворимость  $\text{As}_2\text{S}_3$  в воде составляет  $2 \cdot 10^{-5}$  г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

1. Растворимость в моль/л равна

$$\frac{2 \cdot 10^{-5} \cdot 1000}{264 \cdot 100} = 8,13 \cdot 10^{-7}.$$

2. Примем растворимость за  $x$ , тогда



3.  $\text{ПР} = (2x)^2 \cdot (3x)^3 = 108x^5 = 108 \cdot (8,13 \cdot 10^{-7})^5 = 3,84 \cdot 10^{-29}$ .

Опишите словами операции, которые необходимо произвести для расчета ПР по известной величине растворимости. Укажите, где, по вашему мнению, наиболее часто делаются ошибки.

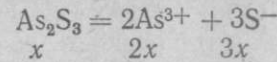
Таблица 30

Вещество	Соль, основание, кислота	Электролит или неэлектролит	Сила электролита	Растворимость	ПР
Сахар	—	неэлектролит	—	большая	—
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	кислота	электролит	сильный	большая	—
Спирт	—	неэлектролит	—	большая	—
Fe(OH) <sub>2</sub>	основание	электролит	слабый	малая	1,6 · 10 <sup>-15</sup>
Fe(OH) <sub>3</sub>	основание	электролит	слабый	малая	4,0 · 10 <sup>-38</sup>
PbCl <sub>2</sub>	соль	электролит	сильный	малая	2,0 · 10 <sup>-5</sup>
NaCl	соль	электролит	сильный	большая	—
AgCl	соль	электролит	сильный	малая	1,6 · 10 <sup>-10</sup>
BaF <sub>2</sub>	соль	электролит	сильный	малая	2,0 · 10 <sup>-6</sup>
Парафин	—	неэлектролит	—	нерастворим	—
NaIO <sub>2</sub>	кислота	электролит	слабый	малая	1,6 · 10 <sup>-13</sup>

601. Ниже дана схема расчета растворимости из значения произведения растворимости.

$$ПР_{As_2S_3} = 3,84 \cdot 10^{-29}.$$

Напишем выражение произведения растворимости и примем растворимость (моль/л) за  $x$ :



$$ПР = (2x)^2 \cdot (3x)^3 = 108x^5 = 3,84 \cdot 10^{-29},$$

$$x = \sqrt[5]{\frac{3,84 \cdot 10^{-29}}{108}} = 8,13 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$\frac{8,13 \cdot 10^{-7} \cdot 264 \cdot 100}{1000} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ г/100 г H}_2\text{O}.$$

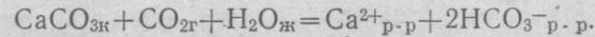
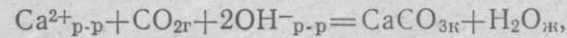
Опишите словами операции, которые необходимо произвести для расчета растворимости по известному значению ПР. Как вы думаете, где наиболее часто совершаются ошибки?

602.  $ПР_{AgCl} = 7,7 \cdot 10^{-13}$ . Вычислите растворимость хлорида серебра в воде и предложите методы ее определения.

603. Растворимость Ca(OH)<sub>2</sub> в воде при 18°C составляет 8,21 · 10<sup>-2</sup> г на 100 г воды. Вычислите ПР.

604.  $ПР_{Ag^+PO_4} = 1,46 \cdot 10^{-21}$ . Вычислите растворимость фосфата серебра в воде.

605. Как при помощи правила произведения растворимости объяснить образование и растворение карбоната кальция:



606. Произведение растворимости ацетата серебра при 25°C равно 4,4 · 10<sup>-3</sup>. Сливаются растворы нитрата серебра и ацетата натрия. Получены растворы, для которых  $[Ag^+][CH_3COO^-] = 1 \cdot 10^{-3}, 2 \cdot 10^{-3}, 3 \cdot 10^{-3}$  и  $4 \cdot 10^{-3}$ . Осадок ацетата серебра не обнаружен. При  $[Ag^+][CH_3COO^-] = 4,41 \cdot 10^{-3}$  замечено образование золя ацетата серебра. В случаях, когда по расчетам оказывалось, что  $[Ag^+][CH_3COO^-]$  равны  $5 \cdot 10^{-3}, 5 \cdot 10^{-2}$  и  $1 \cdot 10^{-2}$ , образовывался осадок ацетата серебра.



ра. На основании этого сделайте вывод об условиях образования осадков, а также их растворения. Дайте определение понятия «насыщенный раствор плохо растворимого электролита».

607. Рассмотрите реакции между ионами галогенов  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  и следующими комплексными ионами серебра  $[Ag(NO_2)_2]^-$ ,  $[Ag(NH_3)_2]^+$ ,  $[Ag(CN)_2]^-$ ,  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ . Укажите реакции, сопровождающиеся образованием осадка.

608. Термодинамические свойства сульфидов кобальта и меди даны в табл. 31. Какой из сульфидов лучше всего растворим, какой хуже? Связаны ли между собой ПР и  $\Delta G^\circ_{обр}$ ?

Таблица 31

Сульфид	ПР	$\Delta G^\circ_{обр. 298}$	
		ккал/моль	кДж/моль
CoS	$8 \cdot 10^{-23}$	-21,8	-91,3
Co <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-124}$	-47,6	-199,3
CuS	$8 \cdot 10^{-36}$	-11,7	-49,0
Cu <sub>2</sub> S	$1 \cdot 10^{-48}$	-20,6	-86,2

609. К 100 мл насыщенного раствора хлорида серебра прилили 100 мл 0,02 М раствора нитрата серебра. Вычислите концентрации ионов  $Cl^-$  и  $Ag^+$  в растворе (ПР<sub>AgCl</sub> =  $2 \cdot 10^{-10}$ ).

610. К 100 мл 0,0001 М раствора SrCl<sub>2</sub> прилили 200 мл 0,00005 М раствора K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Образуется ли осадок SrSO<sub>4</sub>? (ПР<sub>SrSO<sub>4</sub></sub> =  $2,8 \cdot 10^{-7}$ ).

611. Раствор содержит равные концентрации (моль/л) ионов  $Ag^+$  и  $Pb^{2+}$ . К этому раствору прибавляют по каплям раствор K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. ПР<sub>Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub></sub> =  $4,05 \cdot 10^{-12}$ , ПР<sub>PbCrO<sub>4</sub></sub> =  $1,8 \cdot 10^{-14}$ . Какая соль начнет выпадать в осадок раньше?

612. Выпадет ли осадок при смешении 10 мл 0,02 М раствора CaCl<sub>2</sub> с 5 мл 0,1 М раствора K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>? (ПР<sub>CaCrO<sub>4</sub></sub> =  $2,3 \cdot 10^{-2}$ ).

613. Произведение растворимости свежесозданного гидроксида кадмия равно  $2,2 \cdot 10^{-14}$ . После выдержки в насыщенном растворе ПР<sub>Cd(OH)<sub>2</sub></sub> =  $5,9 \cdot 10^{-15}$ . Почему после старения осадка его растворимость

уменьшается? В каких случаях это явление следует учитывать?

614. ПР<sub>Mg(OH)<sub>2</sub></sub> =  $1,8 \cdot 10^{-11}$ . Вычислите растворимость гидроксида в воде, в 0,01 М растворе Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и в 0,01 М растворе NaOH.

Таблица 32

615. В табл. 32 даны произведения растворимости некоторых гидроксидов. Сформулируйте наибольшее число выводов.

616. ПР<sub>Sn(OH)<sub>2</sub></sub> =  $1 \cdot 10^{-27}$ , ПР<sub>Sn(OH)<sub>4</sub></sub> =  $1 \cdot 10^{-56}$ . Что означают эти цифры?

Можно ли, пользуясь ими,

судить, какой из гидроксидов обладает более сильными кислотными свойствами? Каковы значения pH растворов?

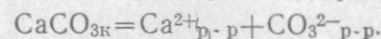
617. Напишите выражение произведения растворимости соли Ag<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>.

618. ПР<sub>K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]</sub> =  $3 \cdot 10^{-5}$ . Напишите выражение произведения растворимости и рассчитайте растворимость.

619. Определите минимальную концентрацию NaCl, достаточную для превращения кристаллического AgBr в AgCl.

620. ПР<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> =  $[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-9}$ . Вычислите  $\Delta G^\circ$  растворения карбоната кальция и сделайте вывод о том процессе, который возможен при стандартных условиях в смеси ионов  $Ca^{2+}$  и  $CO_3^{2-}$ .

621. Произведение растворимости CaCO<sub>3</sub> при 0°C равно  $1,01 \cdot 10^{-8}$ , а при 50°C —  $4,08 \cdot 10^{-9}$ . Выведите зависимость растворимости от температуры. Вычислите термодинамические характеристики процесса



622. Растворимость Fe(OH)<sub>3</sub>  $1,9 \cdot 10^{-10}$  моль/л. Вычислите ПР<sub>Fe(OH)<sub>3</sub></sub>.

623. 10 г BaSO<sub>4</sub> промыто 1 л воды. Сколько вещества осталось? Предложите способы уменьшения количества вещества, уносимого промывными водами.

Гидроксид	ПР
Sn(OH) <sub>4</sub>	$1 \cdot 10^{-56}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-15}$
Cr(OH) <sub>3</sub>	$5 \cdot 10^{-31}$
Sn(OH) <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-27}$
Cr(OH) <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-20}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-37}$

624. Растворимость  $Zn(OH)_2$  составляет  $2,2 \cdot 10^{-5}$  г в 100 г воды. Вычислите  $PR_{Zn(OH)_2}$ . Можно ли по этим данным вычислить  $PR_{H_2ZnO_2}$ ?

625. Произведение растворимости  $Zn(OH)_2$  равно  $4,3 \cdot 10^{-17}$ . Вычислите растворимость  $Zn(OH)_2$  в воде. Будет ли она равна растворимости  $H_2ZnO_2$ ?

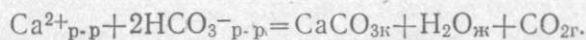
626. В справочных таблицах  $PR$  для гидроксида алюминия дается в виде

$$PR = [Al^{3+}][OH]^{-3} = 1 \cdot 10^{-13},$$

$$PR = [H^+][AlO_2^-] = 1,6 \cdot 10^{-13}.$$

Совпадают ли вычисленные по этим значениям количества алюминия в насыщенном растворе?

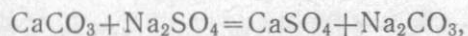
627. Напишите выражение константы равновесия процесса



Укажите путь вычисления константы равновесия. Эта реакция имеет большое значение в природе для образования карбоната кальция неорганического и биологического происхождения. Так, концентрация  $Ca^{2+}$  в крови курицы равна примерно  $1 \cdot 10^{-3}$  М,  $pH = 7,5$ ; концентрация  $CO_2$  в выдыхаемом воздухе составляет  $6 \cdot 10^{-3}$  атм. Возможно ли при этих условиях осаждение карбоната кальция?

628. Образование малорастворимого  $MgNH_4PO_4$  проходит при взаимодействии  $NaHPO_4$ ,  $MgCl_2$  и  $NH_4OH$  в присутствии  $NH_4Cl$ . Почему не образуется  $Mg(OH)_2$ , хотя  $PR_{Mg(OH)_2} = 5,5 \cdot 10^{-12}$ , а  $PR_{MgNH_4PO_4} = 2,5 \cdot 10^{-13}$ , т. е. их произведения примерно равны. Какова роль  $NH_4Cl$ ?

629. В какую сторону смещены равновесия реакций:



Напишите уравнения сокращенным молекулярно-ионным способом. (Произведения растворимости равны  $CaCO_3$   $5 \cdot 10^{-9}$ ,  $CaSO_4$   $6,0 \cdot 10^{-5}$ ,  $BaCO_3$   $8 \cdot 10^{-9}$ ,  $BaSO_4$   $1 \cdot 10^{-10}$ .)

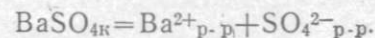
630. Вычислите  $pH$ , при котором начинается осаждение  $Ca(OH)_2$  из  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствора  $Ca^{2+}$  при  $25^\circ C$  ( $PR_{Ca(OH)_2} = 5,4 \cdot 10^{-6}$ ).

631. Произведение растворимости фторида кальция  $CaF_2$  равно  $4,0 \cdot 10^{-11}$ . Концентрация ионов  $Ca^{2+}$  в жесткой воде примерно  $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Вычислите максимальную концентрацию ионов фтора, которая может быть достигнута в жесткой воде.

632. 2 г  $BaSO_4$  промыли 1 л воды. Сколько вещества осталось? То же количество  $BaSO_4$  промыли 1 л 0,01 М раствора  $H_2SO_4$ . Сколько вещества осталось? Сколько процентов составляют потери вещества в обоих случаях?

633.  $PR = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = 5,4 \cdot 10^{-6}$ . Вычислите  $pH$  насыщенного раствора  $Ca(OH)_2$ .

634. Растворимость  $BaSO_4$  в воде при  $25^\circ C$  равна  $0,957 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Вычислите  $\Delta G^\circ$  процесса:



Запишите уравнение самопроизвольной реакции в системе  $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1$  моль/л.

635. Сравните произведения растворимости сульфидов никеля:  $\alpha-NiS$   $3 \cdot 10^{-21}$ ,  $\beta-NiS$   $1 \cdot 10^{-26}$ ,  $\gamma-NiS$   $1 \cdot 10^{-28}$ . Какая модификация наиболее устойчива? Вычислите изменения изобарного потенциала при переходе одной модификации в другую.

636. Сульфид ртути  $HgS$  может существовать в виде двух кристаллических модификаций — красной и черной, стандартные изобарные потенциалы образования которых соответственно равны:

$$\Delta G^\circ_{298,красн} = -11,67 \text{ ккал/моль (48,83 кДж/моль)},$$

$$\Delta G^\circ_{298,черн} = -11,05 \text{ ккал/моль (46,23 кДж/моль)}.$$

Обе модификации незначительно растворимы в щелочных водных растворах (с образованием иона  $HgS_2^{2-}$ ). Какая модификация растворима больше?

637. Произведение растворимости  $\alpha-ZnS$  равно  $7 \cdot 10^{-27}$  и  $\beta-ZnS$   $4 \cdot 10^{-24}$  (при  $25^\circ C$ ). Вычислите изменение изобарного потенциала в переходе  $\alpha \rightarrow \beta$ .

638. Ниже даны произведения растворимости различных модификаций сульфида никеля:  $\alpha-NiS$   $3 \cdot 10^{-21}$ ,  $\beta-NiS$   $1 \cdot 10^{-26}$ ,  $\gamma-NiS$   $1 \cdot 10^{-28}$ . Что произойдет, если в сосуд с водой поместить смесь всех трех модификаций сульфида никеля? Вычислите концентрации ионов в водном растворе после установления равновесия.

639. Вычислите растворимость  $\text{BaF}_2$  в 0,01 М растворе  $\text{HCl}$ , если  $\text{PR}_{\text{BaF}_2} = 1,73 \cdot 10^{-6}$  и  $K_{\text{дис. HF}} = 7,4 \cdot 10^{-4}$ .

640. Как объяснить, что произведение растворимости  $\text{MgCO}_3$  равно  $2,0 \cdot 10^{-4}$ , а  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $2,6 \cdot 10^{-5}$ ?

641. Некоторое количество порошкообразного хромата бария было промыто 500 мл воды. Сколько хромата бария было унесено водой?  $\text{PR}_{\text{BaCrO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-10}$ . Какие условия должны быть соблюдены при решении задачи?

642. Произведение растворимости  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  при 298 К равно  $4,1 \cdot 10^{-12}$ . Вычислите растворимость  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  в: а) воде, б) 0,001 М водном растворе  $\text{AgNO}_3$ , в) 0,001 М растворе  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , г) 0,001 М растворе  $\text{KCl}$ , д) 0,001 М растворе  $\text{NaNO}_3$  и е) 0,001 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

643. Растворы солей кадмия образуют со щелочами белый осадок гидроксида кадмия  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , а с сероводородом — желтый осадок сульфида кадмия  $\text{CdS}$ . Как объяснить, что раствор комплексной соли  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$  образует осадок с сероводородом, но не дает осадка с щелочами?

644. К 0,5 л раствора, содержащего  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л ионов серебра, приливают 0,5 л раствора, содержащего  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Образуется или нет осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ?

645. Растворимость хлорида серебра в воде при  $25^\circ\text{C}$  составляет только  $1,7 \cdot 10^{-5}$  моль/л, поэтому непосредственно определить энthalпию растворения невозможно. Предложите способы определения энthalпии растворения.

646. pH насыщенного раствора  $\text{CaCO}_3$  равен 9,3. О чем это говорит? Какие другие физико-химические данные можно получить из этой величины?

647. pH насыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  составляет 12,4. Вычислите концентрацию ионов кальция в растворе и произведение растворимости гидроксида кальция.

648. pH насыщенного раствора  $\text{MgO}$  равен 10,05. Можно ли по этим данным вычислить концентрацию ионов магния в растворе, растворимости  $\text{MgO}$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и их произведения растворимости? Если можно, проведите расчеты.

649. Вычислите концентрацию ионов  $\text{Ag}^+$  в 0,1 М растворе  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ , содержащем также 1 моль/л  $\text{NH}_3$ .  $K_{\text{нест}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 6,8 \cdot 10^{-8}$ . Можно ли из этого раствора осадить: 1)  $\text{AgCl}$ , 2)  $\text{Ag}_2\text{S}$  действием  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{Na}_2\text{S}$ ?

650. В воду высыплют кристаллический оксид магния. Насыщенный раствор  $\text{MgO}$  в воде имеет  $\text{pH} = 10,05$ . Объясните причину щелочной среды раствора. Напишите уравнения равновесий. Какие численные данные можно получить из величины pH насыщенного раствора?

651. Температура замерзания  $1,784 \cdot 10^{-2}$  М раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  равна  $-0,088^\circ\text{C}$ . Вычислите  $\text{PR}_{\text{Ba}(\text{OH})_2}$ .

652.  $\text{PR}_{\text{AgCl}} = 6,3 \cdot 10^{-5}$ . Вычислите растворимость  $\text{AgCl}$  в: 1) воде, 2) 0,001 М растворе  $\text{NaCl}$ , 3) 0,1 М растворе  $\text{AgNO}_3$ , 4) 0,01 М растворе  $\text{NaNO}_3$ , 5) 0,01 М растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

653. При какой концентрации ионов хлора начнет выпадать осадок  $\text{AgCl}$  из 0,1 М раствора  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ , содержащего также 1 моль/л  $\text{NH}_3$ .  $\text{PR}_{\text{AgCl}} = 1,2 \cdot 10^{-10}$ . Как влияет концентрация  $\text{NH}_3$ ?

654. Напишите выражение произведения растворимости комплексной соли  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ , очень плохо растворимой в воде. Какие данные необходимы для вычисления концентраций ионов в насыщенном растворе этой соли?

655. Вычислите растворимость бромидов серебра в 0,3 М растворе  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Напишите уравнение реакции. Из каких других реакций эта реакция может быть составлена? Какие данные вам необходимы? Какие другие методы расчета можно использовать?

656. Вычислите растворимость хлорида серебра в 0,2 М растворе аммиака. Какие данные вам нужны? Сравните с растворимостью в чистой воде и в 0,2 М растворах  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaCl}$ . Перечислите упрощения, которые были сделаны в расчетах.

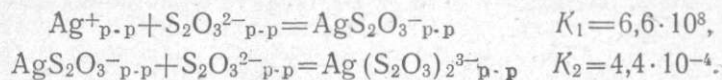
657. Можно ли осадить сероводородом ион  $\text{Fe}^{2+}$  из растворов с концентрацией его 0,001 моль/л при  $\text{pH} = 2$ ? Как влияет изменение среды раствора на возможность осаждения сероводородом сульфидов?

658. Произойдет ли выпадение галогенида серебра при прибавлении к 1 л 0,1 М раствора  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ ,

содержащего также 1 моль/л  $\text{NH}_3$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$  моля одного из следующих ионов:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ?

659. Рассчитайте растворимость  $\text{HgS}$  в 0,1 М растворе  $\text{Na}_2\text{S}$ , если  $\text{PR}_{\text{HgS}} = 1 \cdot 10^{-52}$ . Вы получите значение  $1 \cdot 10^{-51}$  моль/л. Это означает, что ион ртути приходится на объем раствора, больший объема нашей планеты. Если же экспериментально определить растворимость  $\text{HgS}$  в 0,1 М  $\text{Na}_2\text{S}$ , то получится значение  $8 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Попытайтесь найти причину столь сильного расхождения расчетных и экспериментальных данных.

660. Вычислите растворимость  $\text{AgBr}$  в 0,25 М растворе  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , если



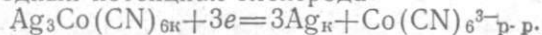
Необходимо ли знание  $\text{PR}_{\text{AgBr}}$ ?

661. Количественно ионы хлора могут быть определены титрованием нитратом серебра в присутствии хромата калия. Окончание реакции определяется по появлению красной окраски. Напишите уравнения реакций, проходящих при титровании. Какова теоретическая основа метода? Что является индикатором? Каковы ограничения метода?

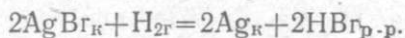
662. Стандартный электродный потенциал ( $25^\circ\text{C}$ ):



произведение растворимости кобальтоцианида серебра  $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  равно  $8,5 \cdot 10^{-21}$ . Вычислите стандартный электродный потенциал электрода

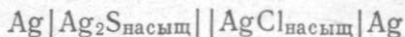


663. Опишите гальванический элемент, в котором в водном растворе протекает реакция



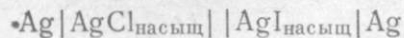
Рассчитайте э. д. с. этого элемента при стандартных условиях.

664. Вычислите э. д. с. элемента



и предложите его конструкцию.

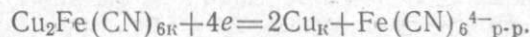
665. Вычислите э. д. с. элемента



и предложите его конструкцию.

666. Соберите гальваническую цепь из двух электродов: один — серебряная проволока, погруженная в насыщенный раствор бромида серебра, другой — серебряная проволока в 0,1 М растворе нитрата серебра. Э. д. с. такой цепи равна 0,292 В. Вычислите концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра, растворимость и произведение растворимости хлорида серебра.

667. Стандартный восстановительный потенциал  $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$   $E^\circ = +0,337 \text{ В}$ , произведение растворимости ферроцианида меди  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  равно  $1,2 \cdot 10^{-16}$ . Вычислите стандартный электродный потенциал электрода



668. Серебряный электрод помещен в 100 мл 0,1 М раствора  $\text{KCl}$ . Вычислите потенциал электрода после приливания 0,2 М раствора  $\text{AgNO}_3$  в следующих количествах: а) 30 мл, б) 45 мл, в) 50 мл, г) 55 мл, д) 70 мл. Какие данные необходимы для решения задачи? Как используется подобная операция? Представьте результаты расчетов графически.

669. Рассчитайте растворимость и произведение растворимости хлорида серебра при  $50^\circ\text{C}$ , если э. д. с. гальванического элемента, составленного из серебряного электрода, находящегося в насыщенном растворе  $\text{AgCl}$ , и другого серебряного электрода, находящегося в 0,05 М растворе  $\text{AgNO}_3$ , равна 0,200 В. Повторите расчет с учетом ионной силы раствора нитрата серебра.

670. В табл. 33 и 34 даны сведения о растворимости хлорида серебра в растворах  $\text{NaCl}$  и  $\text{KNO}_3$  ( $25^\circ\text{C}$ ). Представьте себе, что эти данные получены вами. Сформулируйте проблемы и вопросы, возникающие при изучении таблиц. Сделайте максимальное число выводов.

671. Рассчитайте с учетом ионной силы раствора растворимость  $\text{AgCl}$  в 0,01 М растворе  $\text{NaCl}$  и в 0,01 М растворе  $\text{KNO}_3$ . ( $\text{PR}_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$ ).

Таблица 33

$C_{\text{NaCl}}$ моль/л	Растворимость AgCl, моль/л
0	$1,3 \cdot 10^{-5}$
0,0039	$0,072 \cdot 10^{-5}$
0,0092	$0,091 \cdot 10^{-5}$
0,036	$0,19 \cdot 10^{-5}$
0,088	$0,36 \cdot 10^{-5}$
0,35	$1,7 \cdot 10^{-5}$
0,5	$2,8 \cdot 10^{-5}$

672. Растворимость  $\text{CaCO}_3$  в воде равна  $6,9 \cdot 10^{-3}$  г/л. Вычислите растворимость в 0,01 М растворе NaCl.

673. В какой воде выше растворимость плохо-растворимых солей — в пресной или морской?

674. Повышение ионной силы раствора приводит к росту экспериментально определяемых значений ПР. Так, ПР $_{\text{BaSO}_4}$  в  $\text{H}_2\text{O}$  равно  $1 \cdot 10^{-10}$ , а в растворе с  $I=0,25$  составляет  $2 \cdot 10^{-9}$ . Как изменяется растворимость соли при повышении ионной силы раствора?

675. Произведение растворимости йодида свинца ПР $_{\text{PbI}_2}=1,1 \cdot 10^{-9}$ . Вычислите его растворимость: 1) в чистой воде, 2) 0,01 М растворе  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 3) 0,01 М растворе KI, 4) 0,01 М растворе  $\text{KNO}_3$ , 5) 0,01 М растворе  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , 6) 0,01 М растворе HCl, 7) 0,01 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 8) насыщенном растворе KI.

676. Определите возможность прохождения в водных растворах реакций и запишите уравнения в сокращенной молекулярно-ионной форме:

- $\text{AgCl}_K + \text{K}_2\text{S}_{\text{p.p.}}$
- $\text{CaCO}_{3\text{K}} + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{p.p.}}$
- $\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{K}} + \text{HCl}_{\text{p.p.}}$
- $\text{AgCl}_K + \text{K}_2\text{CrO}_{4\text{p.p.}}$
- $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4\text{K}} + \text{KCl}_{\text{p.p.}}$
- $\text{AgCl}_K + \text{NH}_4\text{OH}_{\text{p.p.}}$
- $\text{AgCl}_K + \text{NH}_4\text{Cl}_{\text{p.p.}}$

Таблица 34

$C_{\text{KNO}_3}$ моль/л	Растворимость AgCl, моль/л
0	$1,278 \cdot 10^{-5}$
0,001	$1,325 \cdot 10^{-5}$
0,005	$1,385 \cdot 10^{-5}$
0,01	$1,427 \cdot 10^{-5}$

## УЧЕНИЕ О СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

677. Дайте определение скорости вообще и скорости химической реакции в частности.

678. Перечислите в порядке значимости факторы, влияющие на скорость химической реакции.

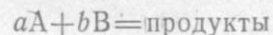
679. Изучается скорость реакции взаимодействия трех веществ А, В и D. При постоянных концентрациях В и D удвоение концентрации вещества А приводит к увеличению скорости в 8 раз. Если в 2 раза повышается концентрация вещества В, при постоянных концентрациях веществ А и D, то скорость реакции возрастает в 2 раза. При постоянных концентрациях А и В удвоение концентрации вещества D приводит к увеличению скорости в 4 раза. Выразите результаты эксперимента в виде кинетического уравнения и сформулируйте правило зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ.

680. Можно ли предсказать зависимость скорости от концентрации?

681. Для каких реакций можно предсказать зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ?

682. В пособии по химии написано: «Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ определяется законом действующих масс: скорость химической реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов». Найдите ошибки и неточности в определении.

683. В уравнении, описывающем зависимость скорости реакции



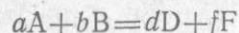
от концентрации реагирующих веществ,

$$v = k \cdot C_A^x \cdot C_B^y,$$

где  $k$  — константа скорости реакции. Каков смысл константы скорости? Как она определяется? Когда численное значение константы скорости и скорости

совпадают? Каковы размерности константы скорости и скорости?

684. При равновесии



скорости прямой и обратной реакций равны

$$v_{\text{пр}} = \kappa_{\text{пр}} \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

$$v_{\text{обр}} = \kappa_{\text{обр}} \cdot C_D^d \cdot C_F^f,$$

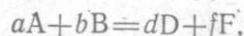
$$\kappa_{\text{пр}} \cdot C_A^a \cdot C_B^b = \kappa_{\text{обр}} \cdot C_D^d \cdot C_F^f.$$

Выражение

$$\frac{C_D^d \cdot C_F^f}{C_A^a \cdot C_B^b} = \frac{\kappa_{\text{пр}}}{\kappa_{\text{обр}}} = K$$

называется константой равновесия. Отсюда вовсе не следует, что константа равновесия является постоянной величиной (при  $T = \text{const.}$ ), не зависящей от концентраций. Действительно, все концентрации могут быть произвольны, константы скорости зависят от давления, присутствия катализатора, формы сосуда и других факторов. Почему молчаливое утверждение (возможно, правильное) о постоянстве константы скорости переносится на константу равновесия? Разберитесь в этом вопросе и докажите, что константа равновесия не зависит от концентраций, и укажите, когда это последнее утверждение справедливо.

685. Вы знаете, что скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени некоторых чисел, определяемых экспериментально. Для реакции



$$v_{\text{пр}} = \kappa_{\text{пр}} \cdot C_A^l \cdot C_B^m,$$

$$v_{\text{обр}} = \kappa_{\text{обр}} \cdot C_D^n \cdot C_F^p$$

при равновесии  $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$  и  $\kappa_{\text{пр}} \cdot C_A^l \cdot C_B^m = \kappa_{\text{обр}} \cdot C_D^n \cdot C_F^p$   
или

$$\frac{\kappa_{\text{пр}}}{\kappa_{\text{обр}}} = \frac{C_D^n \cdot C_F^p}{C_A^l \cdot C_B^m}$$

Однако константа равновесия равна

$$K = \frac{[D]^d \cdot [F]^f}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

Почему в выражении константы равновесия концентрации веществ стоят в степени стехиометрических коэффициентов, а не в степени экспериментально определяемых чисел (порядков по реагентам)?

686. Растворение соли слабой кислоты в растворах кислот должно проходить тем быстрее, чем больше концентрации ионов водорода. Однако растворение карбоната кальция в растворе уксусной кислоты проходит быстрее, чем в растворе серной. Почему?

687. Проходит реакция (в газовой фазе):

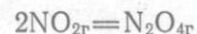


При увеличении концентрации А в 2 раза скорость реакции возросла в 2 раза. При увеличении концентрации В в 2 раза скорость не изменилась. При увеличении концентрации D в 2 раза скорость возросла в 4 раза. Как изменится скорость реакции при увеличении общего давления в 3 раза?

688. Когда скорость химической реакции действительно пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени их стехиометрических коэффициентов?

689. Обсудите понятия порядка и молекулярности химической реакции. Укажите необходимые признаки, характеризующие эти понятия. Особое внимание обратите на то, что молекулярность — всегда целое небольшое число, а порядок может быть равен нулю, целому и нецелому числам. Дайте определения порядка и молекулярности.

690. Реакция

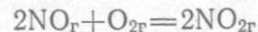


проходит как бимолекулярная:



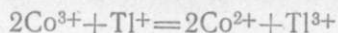
Укажите: а) порядок реакции; б) как изменится скорость реакции при увеличении давления в 2 раза?

691. Реакция

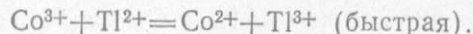
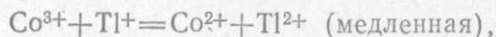


третьего порядка. Напишите уравнение скорости реакции и предскажите, как изменится скорость реакции при увеличении общего давления в 3 раза?

692. Для окислительно-восстановительной реакции

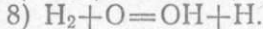
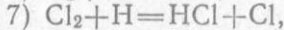
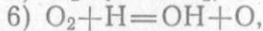
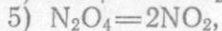
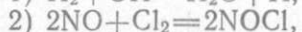


предложен следующий механизм:



Предскажите вид уравнения зависимости скорости от концентрации реагирующих веществ. Предполагая, что (для некоторых условий протекания реакции) константа скорости равна 0,15 (условные единицы), вычислите скорость реакции: а) при  $C_{\text{Co}^{3+}} = 0,3$  и  $C_{\text{Ti}^+} = 0,2$  моль/л, б) в начальный момент времени при сливании равных объемов 0,6 М раствора  $\text{Co}^{3+}$  и 0,4 М раствора  $\text{Ti}^+$ . Объясните, почему скорость реакции возрастает, когда в растворе находятся некоторые отрицательные ионы. Каковы должны быть условия взаимодействия отрицательных ионов с ионами  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Ti}^+$  для максимального ускорения реакции? Какие ионы можно рекомендовать для ускорения реакции? Можно ли считать действие отрицательных ионов каталитическим? Попробуйте предсказать механизм реакции.

693. Определите изменение скорости прямых элементарных газовых реакций при увеличении давления в 2 раза:



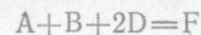
694. Перечислите в порядке значимости факторы, влияющие на константу скорости химической реакции.

695. Изучается зависимость скорости некоторой реакции от различных факторов. Как скажутся на численном значении константы скорости следующие изменения: различные начальные концентрации; изменение температуры; введение различных веществ; смена растворителя; изменение объема системы; изменение ионной силы раствора.

696. Докажите, что скорость химической реакции максимальна при стехиометрическом соотношении компонентов.

697. Какие требуются экспериментальные данные для определения порядка реакций?

698. При изучении кинетики реакции



было обнаружено, что скорость реакции (вдали от равновесия) возрастает в 4 раза при увеличении концентрации А в 2 раза, не зависит от концентраций В и возрастает в 3 раза при увеличении концентрации D в 3 раза. Напишите уравнение зависимости скорости от концентрации реагирующих веществ.

699. Термическое разложение ацетальдегида проходит по уравнению



При 800 К получены данные по зависимости скорости разложения от концентрации ацетальдегида (табл. 35). Напишите выражение скорости реакции. Каков порядок реакции? Вычислите константу скорости при 800 К. Вычислите скорость разложения при начальной концентрации  $\text{CH}_3\text{CHO}$  0,3 моль/л.

700. Скорость разложения  $\text{N}_2\text{O}_5$  в тетрахлориде углерода описывается уравнением

$$v = kC_{\text{N}_2\text{O}_5}.$$

Скорость реакции определяли по объему V выделяющегося кислорода (табл. 36). Вычислите несколько значений (не менее пяти) констант скорости и среднее значение константы скорости. Начертите график зависимости объема выделившегося кислорода от времени и найдите период полураспада. Воспользовавшись полученным значением периода полураспада

Таблица 35

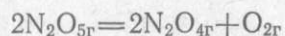
$C_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ моль/л	$v$ , моль/л·с
0,2	$1,8 \cdot 10^{-6}$
0,4	$7,2 \cdot 10^{-6}$
0,6	$16,2 \cdot 10^{-6}$
0,8	$28,8 \cdot 10^{-6}$

Таблица 36

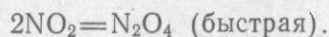
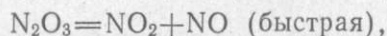
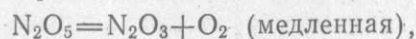
$c$	$V$ , мл
600	6,30
1200	11,40
1800	15,53
2400	18,90
3000	21,70
	34,75

да, вычислите константу скорости и сравните ее со средним значением, полученным ранее.

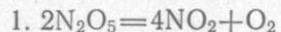
701. Во сколько раз возрастает скорость реакции разложения  $\text{N}_2\text{O}_5$



при увеличении концентрации  $\text{N}_2\text{O}_5$  в 2 раза, если известно, что реакция идет по стадиям:



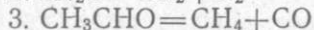
702. Предскажите, как изменится скорость газовых реакций при увеличении концентрации каждого из реагирующих веществ в 2 раза и при увеличении давления в системе в 2 раза?



$$v = \kappa \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_5},$$



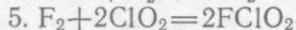
$$v = \kappa \cdot C^2_{\text{N}_2\text{O}},$$



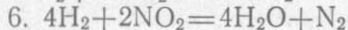
$$v = \kappa \cdot C^2_{\text{CH}_3\text{CHO}},$$



$$v = \kappa \cdot C^2_{\text{NO}} \cdot C_{\text{O}_2},$$

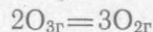


$$v = \kappa \cdot C_{\text{F}_2} \cdot C^2_{\text{ClO}_2},$$

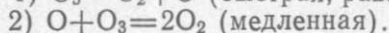
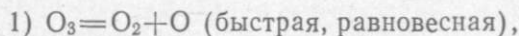


$$v = \kappa \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C^2_{\text{NO}_2},$$

703. Предполагают, что распад озона по уравнению реакции



протекает через стадии:



Каков вид кинетического уравнения скорости? Как изменится скорость реакции при увеличении общего давления в 2 раза?

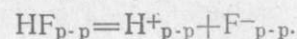
704. Константа равновесия диссоциации фтороводорода в водном растворе ( $25^\circ\text{C}$ )

$$\text{HF}_{\text{p-p}} = \text{H}^+_{\text{p-p}} + \text{F}^-_{\text{p-p}}, \quad K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Константа скорости элементарной реакции

$$\text{H}^+_{\text{p-p}} + \text{F}^-_{\text{p-p}} = \text{HF}_{\text{p-p}} \quad \kappa = 1 \cdot 10^{11} \text{ л/моль} \cdot \text{с.}$$

Вычислите константу скорости диссоциации



705. Были получены следующие результаты (табл. 37) по изучению зависимости скорости реакции



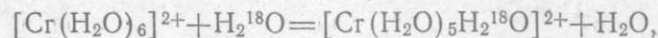
от концентраций А и В. Напишите выражение скорости. Каков порядок процесса? Попытайтесь предсказать механизм процесса.

Таблица 37

$C_A$ , моль/л	$C_B$ , моль/л	$v$ , моль/л·мин
0,1	0,1	$2 \cdot 10^{-3}$
0,2	0,1	$8 \cdot 10^{-3}$
0,3	0,1	$1,8 \cdot 10^{-2}$
0,2	0,2	$8 \cdot 10^{-3}$
0,3	0,3	$1,8 \cdot 10^{-2}$

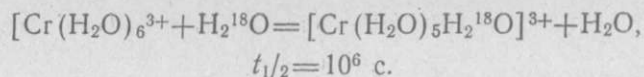
706. Скорость самопроизвольного разложения радиоактивного вещества (например,  $^{14}_6\text{C} = ^{14}_7\text{N} + e$ ) зависит только от наличного числа атомов этого вещества. Каков порядок этой реакции? Каково выражение уравнения скорости процесса?

707. Имеются данные по скорости обмена лигандов в аква-комплексах хрома ( $25^\circ\text{C}$ ):



$$t_{1/2} = 10^{-9} \text{ с.}$$

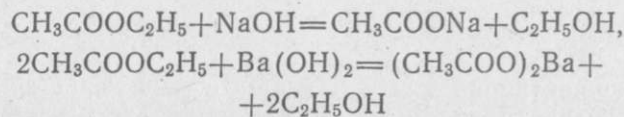




Подумайте, чему равна константа равновесия реакции. Вычислите константы скорости реакций. Почему реакции рассматриваются как реакции первого порядка? Какой комплекс хрома более стабилен (термодинамически, кинетически)? Какова причина столь большого различия в скоростях реакций?

708. Константа скорости транс — цис превращения  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3$  равна  $7 \cdot 10^{-4} \text{ ч}^{-1}$ , а для превращения цис — транс она равна  $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$  (298 K). Вычислите константу равновесия. Обсудите причину повышенной устойчивости одного из изомеров. Вычислите  $\Delta G^\circ$  превращения.

709. Реакции омыления этилацетата



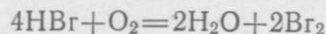
протекают как реакции первого порядка. Скорость какой реакции больше и во сколько раз?

710. 1 моль цис-изомера находится в реакторе объемом 5 л при  $400^\circ\text{C}$ , где изомеризуется в транс-изомер. В табл. 38 представлены данные по количествам веществ в реакционной системе. Вычислите изменение изобарного потенциала при цис — транс превращении.

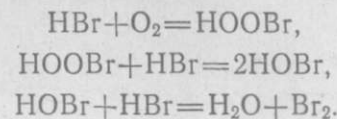
Таблица 38

Время	Число молей	
	цис-изомер	транс-изомер
0	1,00	0
190 мин	0,96	0,04
420 мин	0,90	0,10
8 ч	0,86	0,14
Неделя	0,50	0,50
Месяц	0,50	0,50

711. Окисление бромоводорода кислородом в газовой фазе



можно представить стадиями:



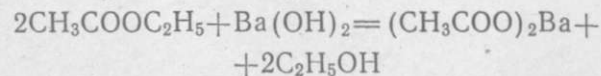
Известно, что увеличение концентрации HBr в 2 раза приводит к увеличению скорости в 2 раза, увеличение концентрации кислорода в 2 раза также увеличивает скорость в 2 раза. Какая стадия самая медленная? Не вызывает ли у вас сомнения предложенный механизм?

712. Для изучения скорости разложения щавелевой кислоты в растворе концентрированной серной кислоты приготовили раствор 0,025 M щавелевой кислоты в 99,5%-ной серной кислоте. Через определенные промежутки времени  $t$  при  $50^\circ\text{C}$  отбирали 20 мл раствора и определяли объем раствора  $V$  перманганата калия, потребовавшийся на титрование (табл. 39). Определите порядок реакции по щавелевой кислоте и константу скорости.

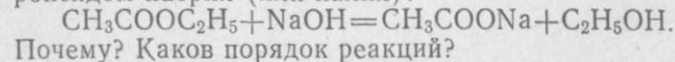
Таблица 39

$t$ , мин	$V$ , мл
0	23,0
120	19,3
240	16,2
420	12,5
600	9,6
900	6,0
1440	2,9

713. Константа скорости реакции омыления этилацетата гидроксидом бария

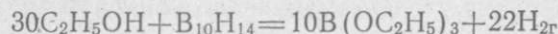


в 2 раза больше константы скорости омыления гидроксидом натрия (или калия):



714. Константа скорости растворения  $PbCl_2$  в воде при стандартной температуре равна  $0,016 \text{ мин}^{-1}$ . Растворимость этой соли равна  $3,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Определите концентрацию соли в растворе через 1 ч после начала растворения.

715. Скорость реакции в растворе



описываются уравнением

$$-\frac{dC_{C_2H_5OH}}{dt} = \kappa C_{C_2H_5OH} C_{V_{10}H_{14}}$$

Каков порядок этой реакции?

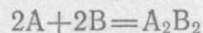
716. Для определения порядка окислительно-восстановительной реакции в водном растворе между ионами  $S_2O_8^{2-}$  и  $I^-$  (образуются  $I_2$  и  $SO_4^{2-}$ ) изучались скорости процесса при различных концентрациях. Результаты представлены в табл. 40. Составьте выражение зависимости скорости от концентраций реагирующих веществ. Каковы порядки процесса по реагентам и общий? Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции и сравните стехиометрические коэффициенты с порядками реакции.

Таблица 40

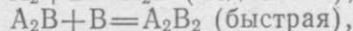
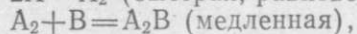
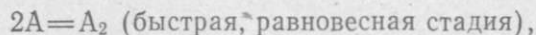
№ опыта	$C_{S_2O_8^{2-}}$ , моль/л	$C_{I^-}$ , моль/л	Относительная скорость
1	0,032	0,032	4
2	0,016	0,032	2
3	0,008	0,032	1
4	0,032	0,016	2
5	0,032	0,008	1

717. Реакция имеет нулевой порядок. Как изменится во времени концентрация продукта реакции?

718. Если реакция

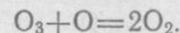
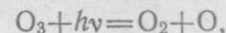


протекает по следующему механизму:



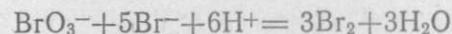
какова зависимость общей скорости реакции от концентрации веществ А и В?

719. Озон озонового слоя атмосферы Земли поглощает ультрафиолетовое излучение и превращается в кислород:



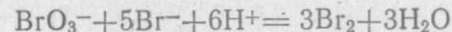
Укажите порядок каждой реакции. Какие необходимо сделать допущения для определения суммарного порядка процесса?

720. Как изменится скорость реакции в растворе



при увеличении рН на единицу?

721. Кинетическое уравнение реакции в растворе



имеет вид

$$v = \kappa C_{BrO_3^-} \cdot C_{Br^-} \cdot C_{H^+}^2.$$

Как изменится скорость реакции при увеличении рН раствора на единицу?

722. В табл. 41 даны результаты изучения скорости реакции взаимодействия А и В. Выразите результаты исследования в виде уравнения зависимости скорости от концентрации.

Таблица 41

Опыт	Концентрация, моль/л		Скорость образования продукта, моль/л·мин
	А	В	
1	0,10	0,10	0,0040
2	0,20	0,10	0,0160
3	0,20	0,20	0,0160
4	0,10	0,05	0,0040

723. В табл. 42 приведены результаты изучения зависимости скорости реакции от давления  $SO_2$  и  $H_2$

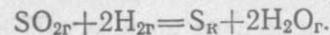


Таблица 42

Начальное давление (произвольные единицы)		Скорость в первый момент времени (произвольные еди- ницы)
SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
200	50	36
200	100	72
200	200	154
100	200	72
50	200	36

Напишите кинетическое уравнение процесса. Каковы порядки реакции по SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> и каков общий порядок реакции? Как изменится скорость реакции при увеличении общего давления в системе в 3 раза? Предложите механизм, согласующийся с экспериментальными данными. Какая стадия является лимитирующей? Предложите формулу промежуточного комплекса.

724. В табл. 43 приведены данные по уменьшению активности некоторого изотопа. Представьте данные графически. Какими координатами следует воспользоваться, чтобы получить прямую? Каков смысл угла наклона прямой? Вычислите несколько значений константы скорости распада. Оцените ошибку эксперимента. Вычислите период полураспада и сравните его с периодом полураспада, найденным графически.

Таблица 43

Время, ч	Активность, распад/мин
0	3600
1	3439
2	3275
4	3058
6	2760
8	2477
10	2248

Таблица 44

Время, мин	Концентрация CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> , моль/л
0	0,61
25	0,37
75	0,27
100	0,15
125	0,11

725. Скорость гидролиза эфира CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub> в водных растворах при постоянных значениях pH и ионной силы и при некоторой температуре зависит

только от концентрации эфира. Напишите уравнение реакции гидролиза. В табл. 44 приведены данные по концентрации эфира во времени. Представьте данные графически. Какими координатами следует воспользоваться для получения прямолинейной зависимости? Вычислите несколько значений константы скорости, предполагая различные порядки реакций. Каков порядок данной реакции? Вычислите период полупревращения. Какова будет концентрация эфира через 2, 5 и 10 периодов полупревращения?

726. Радиоактивный углерод <sup>14</sup>C имеет период полураспада 5600 лет. Углерод, полученный из живой системы, содержит <sup>14</sup>C в количестве, дающем 15,3 распада в минуту на 1 г углерода. Сколько распадов следует ожидать от 1 г углерода, выделенного из куска дерева, сломанного 2000 лет тому назад?

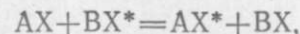
727. В останках мамонта содержание радиоактивного углерода <sup>14</sup>C составляет 5,25% от содержания в живых тканях. Определите, сколько времени мамонт пролежал в почве, если период полураспада <sup>14</sup>C составляет  $t_{1/2} = 5600$  лет.

728. 1 г радия <sup>226</sup>Ra помещен в вакуумированный сосуд объемом 1 л. Каков будет состав (в % по объему и по массе) газовой смеси в сосуде через некоторое время? Период полураспада <sup>226</sup>Ra равен 1590 лет. Можно ли ожидать, что в сосуде когда-нибудь давление поднимется до 1 атм?

729. Радий <sup>226</sup>Ra испускает α-частицы и превращается в радон <sup>222</sup>Rn. Период полураспада радия равен 1590 лет. Напишите уравнение процесса распада и вычислите объем радона, выделившегося при распаде 1 г радия за 10, 50 и 100 лет.

730. В свободном состоянии нейтрон неустойчив. В среднем через 20 мин после образования он самопроизвольно распадается на протон и электрон. Чему равен  $t_{1/2}$ ?

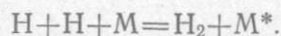
731. Реакции обмена типа



где X — радиоактивный изотоп, присутствующий в виде следов, протекают как реакции первого порядка. Объясните.

732. В обратимой реакции  $A \rightleftharpoons B$  константы скорости прямой и обратной реакций равны  $300 \text{ с}^{-1}$  и  $100 \text{ с}^{-1}$ . В исходном состоянии система содержит вещество А. Вычислите константу равновесия. За какое время концентрация А уменьшится в 2 раза?

733. Реакция между атомами водорода проходит как реакция третьего порядка и тримолекулярная. Присутствие третьей частицы необходимо для отвода избытка энергии, выделяющейся при образовании связи  $H-H$ :

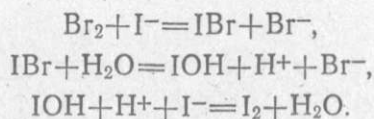


Один студент ответил, что роль третьей частицы могут играть молекулы  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ , а также атомы  $He$ ,  $Ag$  и водорода. Укажите все неточности и ошибки этого ответа.

734. В водном растворе реакция



как предполагают, протекает согласно следующему механизму:



Первая стадия медленнее двух остальных. Напишите уравнение зависимости скорости реакции в целом от концентрации реагирующих веществ. Какие причины ставят под сомнение предполагаемый механизм? Каковы порядок и молекулярность каждой стадии?

735. В газовой фазе оксид азота и водород при  $1000 \text{ K}$  реагируют по уравнению



Предложите различные методы измерения скорости этой реакции. В табл. 45 приведены сведения о скорости реакции. Выведите кинетическое уравнение реакции. Каковы общий порядок реакции и порядки по реагирующим веществам? Вычислите скорость реакции при концентрациях: а)  $C_{NO} = C_{H_2} = 0,012 \text{ моль/л}$ ; б)  $C_{NO} = C_{H_2} = 0,024 \text{ моль/л}$ ; в)  $C_{NO} = 0,05 \text{ моль/л}$ ;  $C_{H_2} = 0,01 \text{ моль/л}$ .

Таблица 45

Начальная концентрация, моль/л		Скорость в начальный момент времени, моль/мин
NO	H <sub>2</sub>	
0,012	0,002	0,20
0,012	0,004	0,40
0,012	0,006	0,60
0,002	0,012	0,30
0,004	0,012	1,20
0,006	0,012	2,70

736. Получены данные для скорости реакции при  $660 \text{ K}$  (табл. 46)

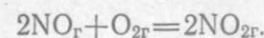
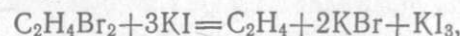


Таблица 46

Концентрации реагирующих веществ, моль/л		Скорость исчезновения NO, моль/л·с
NO	O <sub>2</sub>	
0,010	0,010	$2,5 \cdot 10^{-3}$
0,010	0,020	$5 \cdot 10^{-3}$
0,030	0,020	$45,0 \cdot 10^{-3}$

Напишите уравнение скорости реакции. Каков порядок реакции? Вычислите константу скорости. Вычислите скорость при  $C_{NO} = 0,020$  и  $C_{O_2} = 0,030 \text{ моль/л}$ . Вычислите скорость реакции по NO и  $NO_2$ , когда скорость по  $O_2$  равна  $5,0 \text{ моль/л·с}$ .

737. Для реакции



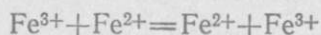
протекающей в метиловом спирте (при  $60^\circ\text{C}$ ), получены данные (табл. 47). Напишите уравнение скорости

Таблица 47

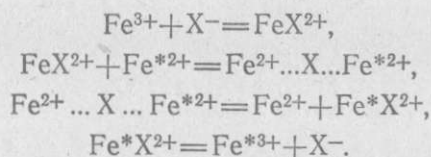
Концентрации реагирующих веществ, моль/л		Скорость образования $KI_3$ , моль/л·мин
$C_2H_4Br_2$	KI	
0,500	1,80	0,269
0,500	7,20	1,08
1,500	1,80	0,807

сти реакции. Каков порядок реакции? Вычислите константу скорости реакции. Вычислите скорость при  $C_{C_2H_4Br_2} = 0,8$  моль/л и  $C_{KI} = 3,0$  моль/л. В некоторый момент времени скорость реакции по  $C_2H_4Br_2$  составляет 2,5 моль/л·мин. Каковы в тот же момент времени скорости по  $KI$  и  $KI_3$ ?

738. Реакция обмена электронами в  $H_2O$

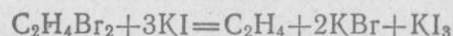


ускоряется в присутствии отрицательно заряженных ионов  $X^-$ , что объясняется следующим механизмом:



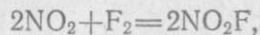
Объясните, почему отрицательные ионы  $X^-$  ускоряют процесс. Не все отрицательно заряженные ионы ускоряют процесс. Какому условию должны отвечать ионы  $X^-$ ?

739. Реакция (в растворе метилового спирта)

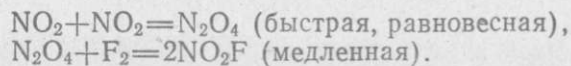


ускоряется в 3 раза при увеличении концентрации  $C_2H_4Br_2$  в 3 раза и в 4 раза — при увеличении концентрации  $KI$  в 4 раза. Напишите уравнение скорости реакции. Каков порядок реакции?

740. Реакция

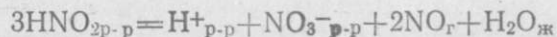


вероятно, осуществляется через стадии:

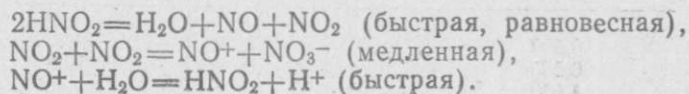


Выведите уравнение скорости реакции.

741. Разложение азотистой кислоты в водном растворе

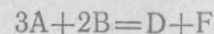


протекает по следующему механизму:



Выведите уравнение зависимости скорости реакции от концентрации азотистой кислоты.

742. Предположим, что реакция

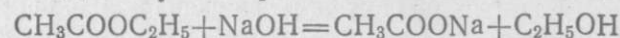


проходит через следующие стадии:

- 1)  $A + B = K + L,$
- 2)  $A + K = M,$
- 3)  $A + L = N,$
- 4)  $N + M + B = D + F$

и стадия 1 определяет скорость в целом. Напишите уравнение зависимости скорости реакции от концентрации веществ  $A$  и  $B$ .

743. Для изучения реакции омыления этилацетата



были взяты равные по концентрации (по 0,02 моль/л) и объему растворы эфира и щелочи. Количество щелочи по мере прохождения реакции определялось титрованием (табл. 48). Определите порядок реакции.

Таблица 48

Время, мин	5	15	35	55	120
Концентрация щелочи, моль/л	0,013	0,0077	0,0043	0,0029	0,0014

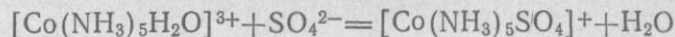
Вычислите среднее значение константы скорости реакции. Вычислите значения  $pH$  в каждый момент времени. Какой метод даст более высокую точность определения константы — титрование или потенциметрическое определение среды раствора?

744. Реакция самоокисления-самовосстановления гипобромид-ионов в щелочной среде



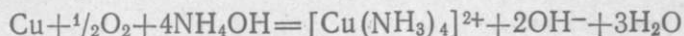
является реакцией второго порядка. Константа ее скорости равна  $9,3 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup> (кмоль·с)<sup>-1</sup>. Начальная концентрация гипобромид-иона равна 0,1 кмоль/м<sup>3</sup>. Найдите время, за которое прореагируют 25, 50 и 100% исходного количества гипобромид-ионов?

745. Скорость реакции обмена



почти не зависит от концентрации сульфат-ионов. Объясните.

746. Скорость растворения меди в аммиачном растворе

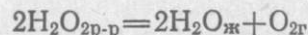


описывается уравнением

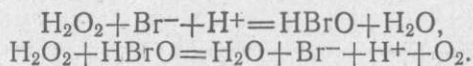
$$v = \kappa C_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot p_{\text{O}_2}^{0.4}$$

Как изменится скорость реакции при увеличении концентрации  $\text{NH}_4\text{OH}$  и давления кислорода в 2 раза?

747. Реакция разложения пероксида водорода в кислой среде

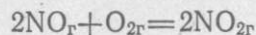


ускоряется ионами брома. Предложен следующий механизм (быстрая и медленная стадии):

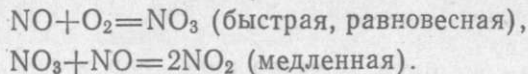


Каков порядок реакции по  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{H}^+$ ? Каковы недостатки этого механизма?

748. Для реакции



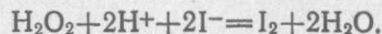
предложен следующий механизм:



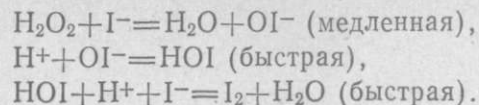
Докажите, что механизм согласуется с экспериментально найденным выражением скорости:

$$v = -\frac{dC_{\text{NO}}}{dt} = \kappa C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$$

749. Окисление иона  $\text{I}^-$  пероксидом водорода в кислом растворе проходит по реакции:

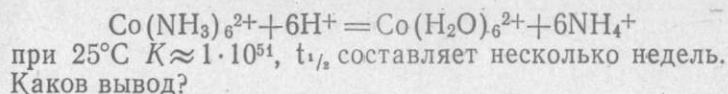
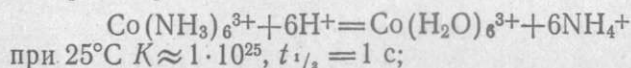


Предполагается следующий механизм:

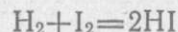


Если механизм верен, то каково должно быть уравнение скорости реакции? Зависит ли скорость реакции от pH?

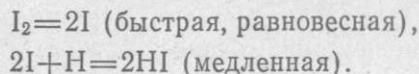
750. Обсудите данные по равновесиям и скоростям реакций с участием комплексов кобальта в водном растворе:



751. Ранее предполагалось, что реакция



проходит так, как она записана, т. е. является типичной бимолекулярной реакцией (проходящей через промежуточный комплекс  $\text{H}_2\text{I}_2$ ). Однако недавно был выдвинут другой механизм, включающий равновесную быструю стадию и медленную стадию:



Выведите выражение зависимости скорости по первому и второму механизмам. Каковы порядки и молекулярности отдельных стадий? Каков порядок реакции по первому и второму механизмам? Как изменится скорость образования HI при увеличении давления в 2 раза?

752. Стеклообразная трубка с одной стороны закрыта ватным тампоном, смоченным раствором аммиака, а с другой стороны — раствором смеси кислот HF, HCl, HBr и HI. Предскажите, на каком расстоянии от одного из концов трубки расположатся на стенках трубки зоны оседания кристаллических галогенидов аммония. Как будет влиять изменение температуры и общего давления на расположение полос?

753. В формуле  $RT = \frac{1}{3} NmU^2$ ;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура;  $N$  — число Авогадро;  $m$  — масса молекулы;  $U$  — скорость движения молекул газа. Проанализируйте эту формулу. Как зависит скорость молекул от молекулярной массы и температуры? Пользуясь формулой, выведите соотношение, позволяющее судить об изменении скорости молекул при повышении температуры на некоторое число градусов. Во сколько раз возрастает скорость молекул газа при увеличении температуры в 2 раза? Как изменится скорость молекул газа при увеличении температуры на  $10^\circ$ ? Как изменится скорость молекул газа при увеличении температуры на  $100^\circ$ ? Введите в формулу кинетическую энергию поступательного движения одной молекулы  $\epsilon = \frac{mU^2}{2}$  и получите формулу для энергии 1 моль молекул

$$E = \frac{3}{2}RT.$$

Дайте определение температуры. Как изменяется кинетическая энергия 1 моль одноатомного газа при повышении температуры на 1 К? Вы подошли к представлению о теплоемкости. Развейте его на понятия изохорной и изобарной теплоемкостей многоатомных газов. Перечислите ограничения в использовании формул.

754. В сосуде при некотором давлении находится смесь водорода, метана и диоксида углерода (каждого по 1 моль). В сосуде сделано очень маленькое отверстие, и газовая смесь выходит наружу. Предскажите качественно состав газовой смеси в сосуде в момент, когда давление газа сравняется с атмосферным?

755. Перечислите в порядке значимости все возможные объяснения влияния температуры на скорость реакции.

756. Приведите все известные вам выражения зависимости от температуры а) времени прохождения реакции до некоторого результата, б) скорости реакции, в) константы скорости, г) константы равновесия.

757. При повышении температуры на  $10^\circ$  скорость и константа скорости реакции возрастают в 2—3 ра-

за, или в  $\gamma$  раз:

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{\kappa_{T+10}}{\kappa_T} = \gamma.$$

Выведите формулу, пригодную для подсчета  $\gamma$  в любых температурных интервалах. Выведите формулу для расчета  $\gamma$  по времени прохождения реакции при двух температурах.

758. На рис. 8 изображено распределение молекул (максвелл-больцмановское распределение для некоторого газа при температуре  $T$ ). По горизонтальной оси отложена скорость молекул  $U$  (или их энергия),

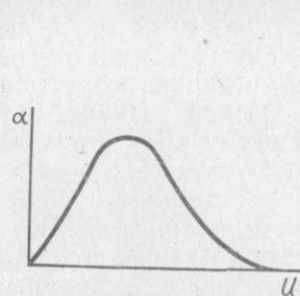


Рис. 8

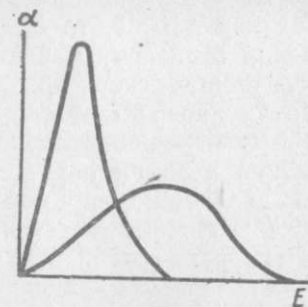


Рис. 9

по вертикальной оси — доля молекул  $\alpha$ , обладающих данной скоростью (или энергией). Как изменится распределение при повышении температуры или давления, при увеличении молекулярной массы газа, при введении в газ посторонних веществ, например водорода?

759. Из работ Максвелла и Больцмана следует, что в равновесном газе доля молекул, имеющих скорости между  $U$  и  $U + \Delta U$  ( $\Delta U \ll U$ ), равна

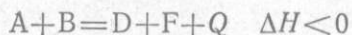
$$4\pi \left( \frac{M}{2\pi kT} \right)^{3/2} U^2 e^{-\frac{MU^2}{2kT}} \cdot \Delta U,$$

где  $M$  — молекулярная масса;  $T$  — температура, К;  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К (постоянная Больцмана). Проанализируйте эту формулу. Как изменяется эта доля молекул при изменении температуры (от 0 до  $\infty$ )? Как она зависит от массы молекул и их скоро-

сти? Попробуйте нарисовать график зависимости доли молекул от температуры.

760. На рис. 9 представлено распределение молекул двух газов — гелия и метана — при одной и той же температуре. Укажите, какая кривая относится к гелию, какая — к метану?

761. Реакция



сопровождается выделением теплоты  $Q$ , и согласно принципу Ле Шателье при повышении температуры равновесие смещается в сторону исходных веществ. Нарисуйте энthalпийную диаграмму хода реакции. Так как  $\Delta H < 0$ , то  $E_{\text{акт.обр}} > E_{\text{акт.пр}}$ . Если при повышении температуры равновесие смещается влево, следовательно, скорость обратной реакции возрастает. Почему возрастает скорость обратной реакции, идущей с поглощением теплоты? Почему именно для обратной реакции возрастает число активных молекул (по сравнению с прямой)?

762. Почему с увеличением температуры возрастает скорость любой реакции независимо от того, происходит она с выделением или с поглощением теплоты?



Рис. 10

763. Укажите случаи, когда повышение температуры приводит к замедлению скорости реакции.

764. На рис. 10 показана энthalпийная диаграмма хода реакции. Назовите энthalпии  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$  и

$\Delta H_3$ . Как влияют численные значения энthalпий на величину энthalпии реакции перехода исходных веществ в продукты и на скорость реакции? Чем определяется количество продукта? Что определяет скорость образования вещества? От чего зависит численное значение константы равновесия?

765. Нарисуйте кривую распределения молекул по энергиям. Отметьте, какие молекулы способны участвовать в химических превращениях? Объясните.

766. Проанализируйте уравнение

$$k = Ae^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}$$

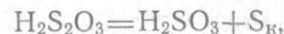
Изобразите графически зависимости скорости реакции от температуры (пусть температура изменяется от 0 до  $\infty$ ) и от энергии активации (энергия активации изменяется от 0 до  $\infty$ ). Укажите пределы применимости этого уравнения. Каков смысл экстремальных значений  $T$  и  $E_{\text{акт}}$ ? Каковы значения  $k$  в этих условиях?

767. Как изменяется скорость химической реакции при уменьшении энергии активации? Какова скорость реакции, когда энергия активации равна нулю?

768. Одна и та же реакция ( $A = \text{пост.}$ ,  $E_{\text{акт}} = \text{пост.}$ ) изучается в двух интервалах температур:  $100 \div 110$  К и  $300 \div 310$  К. Как вы думаете, одно и то же повышение температуры сказывается сильнее на скорости при низкой или при более высокой температуре? Почему?

769. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 20 до 30°C, если энергия активации равна 30 ккал/моль (125,6 кДж/моль)? Во сколько раз возрастает скорость той же реакции при повышении температуры от 20 до 120°C?

770. В одном из опытов по изучению скорости разложения тиосерной кислоты было найдено, что одна и та же плотность суспензии серы, образующейся по реакции

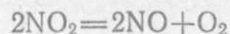


достигается при 20°C за 110 с и при 30°C за 56 с. Определите энергию активации разложения тиосерной кислоты и вычислите время, которое потребуется для достижения той же плотности серной суспензии при 40°C. (Учтите, что константа скорости и время прохождения реакции связаны обратно пропорциональной зависимостью.)

771. Константа скорости некоторой реакции при 20°C равна  $3 \cdot 10^{-2}$ , а при 50°C  $4 \cdot 10^{-1}$ . Определите энергию активации и рассчитайте скорость реакции при 30°C.



772. Константа скорости разложения диоксида азота



при 600 К равна  $8,4 \cdot 10^4$  л/моль·с, а при 640 К равна  $4,1 \cdot 10^2$  л/моль·с. Вычислите энергию активации и найдите температурную зависимость константы скорости. Определите константу скорости при 620 К (интерполяция) и при 580 и 660 К (экстраполяция).

773. Вычислите, во сколько раз возрастает скорость реакции (константа скорости) при уменьшении энергии активации на 1, 10, 100, 1000, 10000 и 100000 кал/моль.

774. Две реакции имеют одинаковый порядок и предэкспоненциальные множители, но их энергии активации различаются на 100 кДж. Во сколько раз константа скорости одной реакции больше константы скорости второй при температуре 500 К и при 1000 К.

775. Вычислите энергии активации реакций, у которых повышение температуры с 20 до 30°C увеличивает скорость реакции: а) в два, б) три, в) в четыре раза и г) не изменяет скорости реакции.

776. Даны значения констант скоростей прямой и обратной реакций при двух температурах:

$T_1$	$k_{1\text{пр}}$	$k_{1\text{обр}}$
$T_2$	$k_{2\text{пр}}$	$k_{2\text{обр}}$

Какие сведения и какие характеристики можно получить из этих данных?

777. Обычно скорость химической реакции увеличивается в 2 раза при повышении температуры на 10°. Вычислите энергию активации при 300 К.

778. Энергия активации разложения йодоводорода равна 185 кДж/моль. Рассчитайте долю активных молекул при 500, 1000 и 1500 К.

779. Некоторая реакция проходит за 15 мин при 40°C и за 3 мин — при 60°C (на 20%). Вычислите энергию активации.

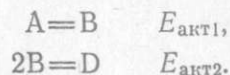
780. При повышении температуры на 10° скорость реакции возросла в 2,5 раза. Вычислите энергию активации. Каких данных не хватает? Введите их в условие и вычислите  $E_{\text{акт}}$ .

781. Рассчитайте при температурах 25 и 35°C скорость реакции обмена изотопа олова  $\text{Sn}^*$  между ионами  $\text{SnCl}_3^-$  и  $\text{SnCl}_6^{2-}$ , если  $R=1,99$  кал/К·моль,

$$v = - \frac{dc_{\text{Sn}^{*2+}}}{dt} = 4,5 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{10800}{RT}} \cdot C_{\text{Sn}^* \text{Cl}_3^-} \cdot C_{\text{SnCl}_6^{2-}} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

и концентрации ионов равны по 0,1 моль/л. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции?

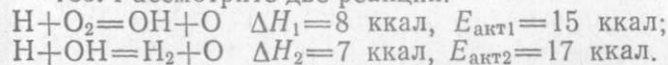
782. Химический процесс совершается в две стадии:



Укажите порядок реакции в целом, если:

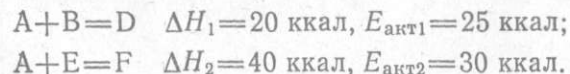
$$\text{а) } E_{\text{акт1}} \gg E_{\text{акт2}}, \quad \text{б) } E_{\text{акт2}} \gg E_{\text{акт1}}.$$

783. Рассмотрите две реакции:



Какая реакция проходит быстрее? Равновесие какой реакции сильнее смещено вправо? Обсудите вопрос, по какой из реакций образуется скорее большее число атомов кислорода?

784. Рассмотрите две реакции:

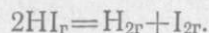


Нарисуйте энергетические диаграммы хода реакций. Какое вещество (D или F) образуется в большем количестве в начале реакции? Какого вещества будет больше в конце реакции?

785. На основании двух предыдущих задач составьте сами задачу для реакционной системы:



786. В табл. 49 приведены константы скорости прямой и обратной реакций в системе



Вычислите энергии активации прямого и обратного процессов, вычислите  $\Delta H^\circ$  процесса, как разность  $E_{\text{пр}}$

Таблица 49

$T, \text{K}$	$\kappa_{\text{пр}}, \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\kappa_{\text{обр}}, \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
556	$3,52 \cdot 10^{-7}$	$4,44 \cdot 10^{-5}$
575	$1,22 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-4}$
629	$3,02 \cdot 10^{-5}$	$2,52 \cdot 10^{-3}$
647	$8,59 \cdot 10^{-5}$	$5,23 \cdot 10^{-3}$
666	$2,20 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$
683	$5,12 \cdot 10^{-4}$	$2,46 \cdot 10^{-2}$
700	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$6,42 \cdot 10^{-2}$
716	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-1}$
781	$3,95 \cdot 10^{-2}$	1,34

и  $E_{\text{обр}}$ . Рассчитайте несколько значений констант равновесия. Вычислите  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  процесса. На основании энергий связи реагирующих молекул обсудите возможный механизм прямой и обратной реакций. Вычислите константы скорости и константы равновесия при 500, 750 и 800 К.

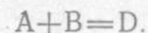
787. Образование йодоводорода из простых веществ возможно по различным механизмам с отличающимися энергиями активации:

- $\text{H}_2 = 2\text{H}$ ,  
 $\text{I}_2 = 2\text{I}$ ,  
 $\text{H} + \text{I} = \text{HI}$   
 $E_{\text{акт}} = 100 \text{ ккал/моль (419 кДж/моль)}$ .
- $\text{H}_2 = 2\text{H}$ ,  
 $\text{H} + \text{I}_2 = \text{HI} + \text{I}$   
 $E_{\text{акт}} = 80 \text{ ккал/моль (335 кДж/моль)}$ .
- $\text{I}_2 = 2\text{I}$   
 $\text{I} + \text{H}_2 = \text{HI} + \text{H}$   
 $E_{\text{акт}} = 50 \text{ ккал/моль (210 кДж/моль)}$ .
- $\text{H}_2 + \text{I}_2 = \text{H}_2\text{I}_2$ ,  
 $\text{H}_2\text{I}_2 = 2\text{HI}$   
 $E_{\text{акт}} = 40 \text{ ккал/моль (17 кДж/моль)}$ .

Можно ли, пользуясь этими данными, предсказать относительные количества йодоводорода, образующегося по каждому из приведенных путей?

788. Энергия активации реакции первого порядка равна 15 ккал/моль (62,76 кДж/моль). Период полураспада для этой реакции равен 8,0 мин при 40°C. Вычислите период полураспада при 60°C.

789. Для элементарной газовой реакции



Увеличение температуры на 10° приводит к увеличению скорости реакции в 2 раза. При 20°C и  $p = 1$  атм реакция проходит до некоторого предела за 100 мин. Сколько времени будет проходить та же реакция до того же предела при: а) 30°C и 1 атм, б) 30°C и 2 атм, в) 40°C и 3 атм, г) 50°C и 0,2 атм. Решите ту же самую задачу, но при условии, что реакция проходит при таком большом избытке вещества В, что его концентрация не изменяется.

790. Какой вид имеют графики зависимостей

$$\begin{aligned} K &= f(T), \\ \kappa &= f(T), \\ \ln K &= f(T), \\ \ln \kappa &= f(T), \\ \ln K &= f(1/T), \\ \ln \kappa &= f(1/T)? \end{aligned}$$

791. Константа скорости разложения  $\text{N}_2\text{O}_5$  равна при 25°C  $3,46 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , при 35°C  $1,46 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  и при 45°C  $4,98 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Вычислите константы скорости при 20, 30 и 50°C.

792. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 20 до 100°C, если  $E_{\text{акт}} = 30 \text{ ккал/моль (125,5 кДж/моль)}$ ?

793. Для некоторой реакции первого порядка период полураспада при температуре  $T_1$  равен  $t_{1/2}$ . Энергия активации равна  $E_{\text{акт}}$ . Определите, сколько времени  $t$  потребуется на разложение  $n\%$  исходного количества вещества при температуре  $T_2$ . Представьте задачу из нескольких более простых и последовательно их решите.

794. Вязкость жидкой серы при 119°C равна 0,115 пуаз (П), при 126°C 0,103 П и при 133°C

0,088 П. Определите энергию активации вязкого течения серы и вычислите вязкость при 100 и 140°C (экстраполяция) и при 130°C (интерполяция).

795. При 17°C сердце лягушки совершает 30 сокращений в 1 мин, а при 27°C — 60. Вычислите энергию активации сокращения сердечной мышцы лягушки. Какова частота сокращений сердца лягушки при 15, 20, 25 и 30°C?

796. Денатурация некоторого вируса является процессом первого порядка с энергией активации 150 ккал/моль (630 кДж/моль). Период полураспада при 30°C равен 5 ч. Вычислите период полураспада при 34°C.

797. Каталитическое разложение пероксида водорода проходит как реакция первого порядка. Кинетика разложения изучалась титрованием при помощи раствора перманганата калия при температурах 23,5 и 38,8°C. Результаты приведены в табл. 50. Вычислите для 30°C константу скорости, период полураспада, время, необходимое для разложения 90 и 99% начального количества  $H_2O_2$ .

Таблица 50

Время, мин	V KMnO <sub>4</sub> , мл	
	23,5°C	38,8°C
0	54,6	54,6
15	21,1	10,9
30	8,2	2,2
45	3,2	0,44

798. В замерзшей воде (лед) некоторые реакции протекают значительно быстрее, чем в жидкой. Приведите все возможные объяснения этого явления.

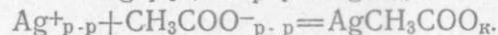
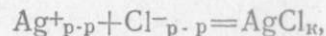
799. Где выше подвижность протона  $H^+$  — в воде или во льду. Почему?

800. При любой температуре и давлении число столкновений между молекулами в таких газах, как кислород или азот, примерно одинаково. Будут ли кислород и азот одинаковым образом реагировать с некоторым третьим газом? Приведите объяснение, содержащее по возможности больше пунктов.

801. Почему для реакции в водном растворе между перманганатом калия и щавелевой кислотой необходимо нагревание?

802. Некоторые реакции проходят очень медленно, несмотря на то что реагирующие частицы обладают высокой энергией. Объясните причину.

803. Качественно сравните энтропии активации реакций



804. Сливают растворы солей одинаковой концентрации: а)  $AgNO_3$  и  $NaCl$ ; б)  $AgNO_3$  и  $NaCH_3COO$ . В каком случае раньше будет заметно образование осадка?

805. В теории переходного состояния константа скорости выражается формулой

$$k = \frac{k \cdot T}{h} K = \frac{k \cdot T}{h} e^{\frac{S_{акт}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{акт}}{RT}}$$

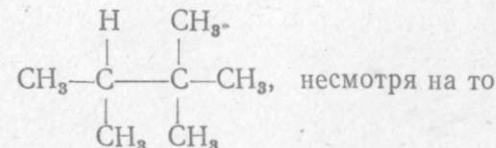
где  $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг·К<sup>-1</sup>;  $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$  эрг·с;  $K$  — константа равновесия реакции образования переходного комплекса. Каков смысл постоянных  $k$  и  $h$ ? Как вычислить энергию и энтропию активации реакции?

806. Изобразите графически зависимость скорости реакции от температуры, энергии активации (при  $S_{акт} = \text{пост.}$ ) и энтропии активации (при  $E_{акт} = \text{пост.}$ ) согласно формуле

$$k = Z \cdot e^{\frac{S_{акт}}{R}} \cdot e^{-\frac{E_{акт}}{RT}}$$

807. В каких случаях энтропия активации больше, равна или меньше нуля?

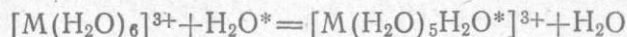
808. Почему скорость сгорания  $n$ -гептана  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$  в автомобильном двигателе больше, чем газообразного изогептана



что энергии активации обоих процессов близки между собой?

809. Две реакции имеют одинаковые порядки и одинаковые энергии активации, но их энтропии активации различаются на: а) 50, б) 100 Дж/К·моль при температурах: а) 500 К и б) 1000 К. Рассчитайте отношения констант скоростей при всех перечисленных условиях.

810. Реакция обмена



изучалась при помощи воды с изотопом кислорода  $^{18}O$ . Получены данные (табл. 51).

Таблица 51

Ион	$E_{акт}$ , ккал/моль	$S_{акт}$ , кал/К·моль
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	27	28
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	27	10

Какая из реакций идет быстрее и почему?

811. У вас имеется возможность измерить константы скорости бимолекулярной реакции при различных температурах. Сколько следует произвести опытов при различных температурах, чтобы вычислить  $E_{акт}$ ,  $S_{акт}$  и  $Z$  по уравнению

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E_{акт}}{RT}} \cdot e^{\frac{S_{акт}}{R}}$$

## УЧЕНИЕ О ПЕРИОДИЧЕСКОМ ИЗМЕНЕНИИ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

812. Посмотрите на периодическую таблицу Д. И. Менделеева, приведенную в этом пособии. Чем она отличается от тех, которые находятся в других учебниках по химии? Объясните причины различий.

813. Какой вариант периодической таблицы более удобен — короткий или длинный? Объясните.

814. Известно более ста химических элементов. По каким признакам их можно классифицировать

(разделить на более или менее большие группы)?

815. Откройте учебник по общей химии. Просмотрите текст по химии элементов. Выберите пункты описания, используемые автором для всех элементов. Кратко перечислите эти пункты, т. е. составьте алгоритм ответа на вопрос о свойствах любого элемента и его соединений. Этот алгоритм используйте на экзамене.

816. Напишите как можно больше реакций, общих для всех элементов главной подгруппы I группы и далее для остальных групп и подгрупп.

817. Первые энергии ионизации (эВ) атомов некоторых элементов таковы: В — 8,30, Li — 5,39, Ne — 21,56, Be — 9,23, С — 11,26, O — 13,62, N — 14,53, F — 17,42. Найдите в данной последовательности проблему. Можно ли, пользуясь этими данными, показать действенность принципа Паули?

818. Приведите как можно больше существенных различий в свойствах элементов II и III периодов.

819. Температуры плавления некоторых оксидов равны (°C):  $Al_2O_3=2027$ ,  $SO_3=17$ ,  $P_2O_5=360$ ,  $Cl_2O_7=81$ ,  $Na_2O=920$ ,  $SiO_2=1700$ ,  $MgO=3802$ . Поставьте как можно больше вопросов к этим данным и объясните их.

820. Рассмотрите данные по углам между связями Э—Н в следующих молекулах:  $C_2H_4=120$ ;  $F_2O=101,5$ ;  $NH_3=107$ ;  $H_2O=104,5$ ;  $C_2F_4=114$ ;  $NF_3=102$ . Найдите некоторые закономерности в этих данных и попытайтесь их объяснить.

821. Каков характер изменения свойств в каждом из следующих рядов: В, С, N, O, F и In, Sn, Sb, Te, I? Что общего в этих двух рядах элементов?

822. Предложите одинаковые типы реакций, пригодных для синтеза оксидов, сульфидов и хлоридов.

823. Энтальпии образования оксидов щелочных металлов незначительны, но у галогенидов значительно выше. Чем это объяснить?

824. В сосуде находится смесь  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$  и Ne (по 1 моль). Газовая смесь выходит наружу через очень маленькое отверстие. Предскажите, как отличается состав выходящей смеси от состава оставшейся в сосуде. То же самое для газовой смеси HF, HCl, HBr и HI.

825. Сернистая кислота более сильный окислитель по сравнению с серной. Это явление схоже с тем, что хлорноватистая кислота также более сильный окислитель по сравнению с хлорной. Насколько корректно это утверждение? Укажите условия, когда оно соблюдается. Объясните причину. Напишите это утверждение, сделав его более правильным.

826. Сравните свойства гидридов второго периода  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  со свойствами гидридов третьего периода  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ . (Достаточно перечислить по пунктам предложения, не используя цифровых данных.)

827. Ионные проводимости ( $\text{Om}^{-1}$ ,  $18^\circ\text{C}$ , бесконечное разбавление) равны:  $\text{Li}^+=33$ ,  $\text{Cs}^+=68$ ,  $\text{K}^+=64$ ,  $\text{Rb}^+=67$ ,  $\text{Na}^+=43$ . Опишите закономерность и найдите проблему, сравнив эти данные с другими, уже вам известными.

828. Концентрированные растворы  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaI}$  имеют кислую среду, а  $\text{RbF}$  и  $\text{KF}$  — щелочную. Как это объяснить? Предскажите изменение среды концентрированных растворов в рядах:  $\text{LiF—LiCl—LiBr—LiI}$ ,  $\text{NaF—NaCl—NaBr—NaI}$ ,  $\text{LiF—NaF—KF—RbF—CsF}$  и  $\text{LiCl—NaCl—KCl—RbCl—CsCl}$ .

829. На основании сопоставления (табл. 52)

Таблица 52

Э	$d$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{\text{пл}}$ , °C	$t_{\text{кип}}$ , °C
Li	0,53	179	1331
Na	0,97	98	892
K	0,86	64	766
Rb	1,53	39	701
Cs	1,90	28	690

свойств элементов главной подгруппы I группы предскажите свойства франция. Какими свойствами не следует пользоваться и почему? Какими данными пользоваться не следует и почему?

830. Обсудите место водорода в периодической системе. Укажите «за» и «против» его положения в I, VII и даже в IV группах.

831. В одном из пособий написано: «С химической стороны литий и его аналоги являются исключительно реакционноспособными металлами (причем активность их по направлению от Li к Cs обычно возрастает). Что следует понимать под словом «активность»? Какими свойствами обусловлено это утверждение?

832. Как изменяются характеристики (термодинамические и кинетические) реакцией взаимодействия с водой металлов главных подгрупп 1 и 2-й групп?

833. Взаимодействие Cs, Rb и K с жидким бромом сопровождается сильным взрывом, тогда как Na и Li при обычных температурах реагируют только поверхностно. Объясните. Какие данные для этого нужны?

834. Металлические свойства от лития к цезию возрастают, а электропроводность уменьшается. Как это объяснить?

835. Потенциалы выделения щелочных металлов из расплавленных солей правильно возрастают от Li к Cs в соответствии с увеличением электроположительного характера металла в этом ряду. Почему этого порядка не наблюдается в водных растворах?

836. В табл. 53 приведены данные по температурам замерзания растворов соляной кислоты и хлоридов элементов главной подгруппы I группы. Поставьте как можно больше вопросов к этим данным. Обработайте необходимым образом данные. Сделайте максимальное число выводов.

837. Сравните по химическим свойствам  $\text{Ca—Sr—Ba}$  с  $\text{Zn—Cd—Hg}$ .

838. Гидрид кальция имеет состав  $\text{CaH}_2$ , который не изменяется в атмосфере водорода. В отличие от гидроксида кальция гидриды стронция и бария способны поглощать водород вплоть до состава  $\text{ЭH}_4$ . Приведите все возможные объяснения причин этого явления. Каковы должны быть условия, чтобы состав был наиболее близок к  $\text{ЭH}_4$ ?

839. Устойчивость щелочноземельных металлов к действию воздуха убывает от магния к барию. Какие данные нужны для объяснения (термодинамические, кинетические и другие)?

Таблица 53

Вещество	Моляльность, моль/1000 г H <sub>2</sub> O	C, г/100 г H <sub>2</sub> O	t <sub>зам</sub> , °C
HCl	0,001	0,003647	-0,003675
	0,01	0,036465	-0,036028
	0,10460	0,38144	-0,36838
	1,047	3,818	-4,126
NaCl	0,001866	0,01091	-0,00687
	0,013540	0,07915	-0,04863
	0,1037	0,6062	-0,35965
	0,9987	5,8368	-3,3825
KCl	0,00100	0,007456	-0,00365
	0,01000	0,07456	-0,03606
	0,11071	0,8254	-0,3794
	0,9474	7,063	-3,089
RbCl	0,0178	0,215	-0,0651
	0,1873	2,265	-0,6296
	1,022	12,357	-3,244
CsCl	0,01103	0,1858	-0,0395
	0,0955	1,607	-0,3220
	0,8817	14,845	-2,707

840. Бериллий и магний реагируют с водой очень медленно. Остальные щелочноземельные металлы реагируют с водой значительно энергичнее. Чем это объясняется? Какие данные нужны, чтобы можно было количественно сравнивать процессы взаимодействия металлов с водой.

841. Как объяснить, что молекула BF<sub>3</sub> плоская, а NH<sub>3</sub> пирамидальная. Каковы будут углы между связями в молекуле BF<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub>?

842. В табл. 54 приведены энергии некоторых связей с участием атомов азота и фосфора. Тщательно изучите данные таблицы. Сделайте не менее двух выводов (один — как общая закономерность, а второй — как исключение из него).

843. Стандартные энтальпии соединений элементов главных подгрупп III и VI групп равны: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 306 (1281), A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 400 (1674), Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> = 173 (724), Al<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> = 129 (540), Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> = 78 (327), Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 410 (1717), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 425 (1779), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 431 (1804) ккал/моль (кДж/моль). Выдвиньте проблему к этим данным и разрешите ее.

844. Объясните, почему галлий в основном содержится в минералах на основе ZnS и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а индий — в минералах на основе ZnS и SnO<sub>2</sub>.

Таблица 54

Связь	ΔH <sub>св</sub>		Связь	ΔH <sub>св</sub>	
	ккал/моль	кДж/моль		ккал/моль	кДж/моль
N—H	74	310	P—H	81	339
N—F	70	293	P—F	110	460
N—Cl	92	385	P—Cl	68	284
N—O	149	623	P—O	142	594
N—S	110	460	P—S	106	444
N—N	225	941	P—P	116	485
N—C	180	753	P—C	122	510
N—P	175	732	P—N	175	732

845. Оксиды фосфора и кремния существуют в полимерном состоянии, а оксиды азота и углерода не обладают такой особенностью. Почему? Как изменяется способность к полимеризации при переходе вниз по подгруппе?

846. Приведите все возможные объяснения того факта, что ацетон CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> не полимеризуется, а однопольные по составу соединения кремния (CH<sub>3</sub>SiOCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> представляют собой сильно полимеризованные соединения.

847. Сравните физические и химические свойства однопольных соединений углерода и кремния: CO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и SiH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub> и SiF<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub> и SiCl<sub>4</sub>. Объясните причины различий в свойствах.

848. В IV группе цепи атомов углерода более устойчивы и более распространены по сравнению с кремнием, но в VI группе, наоборот, цепи атомов серы — значительно более частое явление по сравнению с кислородом. Как объяснить это явление?

849. В природе свинец в основном встречается в виде PbS, а олово — в виде SnO<sub>2</sub>. Почему?

850. Почему по химическим свойствам фосфор и мышьяк более похожи друг на друга по сравнению с азотом и фосфором?

851. Предскажите, какой из элементов главной подгруппы V группы наиболее склонен к образованию кратных связей типа  $p_{\pi}-p_{\pi}$ ?

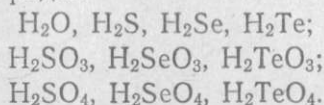
852. При комнатной температуре газообразный азот не взаимодействует с такими активными металлами, как Na, K, Rb и Cs. Несмотря на то что при переходе вниз по подгруппе металлические свойства усиливаются, азот реагирует с литием уже при комнатной температуре. Как это объяснить?

853. Приведите все возможные объяснения, почему теллуровая кислота имеет формулу  $H_6TeO_6$ , а не аналогичную, например, серной?

854. Почему кислород способен образовывать соединения с элементами в их максимальном валентном состоянии ( $OsO_4$ ,  $XeO_4$ ), а сера такой способностью не обладает?

855. В противоположность широко распространенным кислородным соединениям кремния соединения с серой в природе не встречаются. Почему?

856. Предскажите изменение констант равновесия диссоциации в рядах

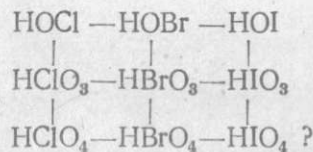


857. Чем объясняется особо высокая реакционная способность фтора?

858. Как изменяются устойчивость, окислительные и кислотные свойства в следующих рядах (по горизонтали и вертикали) кислородных соединений галогенов:

Таблица 55

$Г_2$	$K_{дис}$
$F_2$	$9,2 \cdot 10^{-3}$
$Cl_2$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
$Br_2$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
$I_2$	$3,0 \cdot 10^{-3}$



859. Перечислите все отличия химии фтора от химии остальных галогенов.

860. При  $1000^\circ C$  константы равновесия диссоциации галогенов на свободные атомы равны (табл. 55).

Объясните причины такого изменения зависимости констант равновесия диссоциации галогенов от их положения в подгруппе.

861. Как объяснить изменение силы кислот в ряду  $HF - HCl - HBr - HI$ ?

862. Константы нестойкости ионов типа  $ГI_2^-$  в водном растворе

$$ГI_2^- = Г^- + I_2$$

$$K_{нест} = \frac{[I_2][Г^-]}{[ГI_2^-]}$$

для  $Г = Cl, Br$  и  $I$  равны  $6 \cdot 10^{-1}$ ,  $8 \cdot 10^{-2}$  и  $7 \cdot 10^{-3}$  соответственно. Поставьте, по крайней мере, два вопроса к этим данным. Объясните.

863. В ряду  $COF_2 - COCl_2 - COBr_2$  гидролиз замедляется. Объясните это явление. Каков смысл слова «замедляется»?

864. Предскажите характер взаимодействия в водном растворе галогеноводородов



865. В табл. 56 даны некоторые свойства галогеноводородов. Укажите все неожиданные изменения в характере изменения свойств.

Таблица 56

HГ	$\Delta H^\circ_{обр. 298}$		Межъядерное расстояние, Å	$t_{пл}'$ , °C	$t_{кип}'$ , °C	$\alpha$ в 0,1M растворе
	ккал/моль	кДж/моль				
HF	65	272	0,92	-83	+19,5	9,0
HCl	22	92	1,28	-114	-85	92,6
HBr	8	33	1,41	-87	-67	93,5
HI	-6	-25	1,62	-51	-35	95,0

866. Произойдет ли растворение  $AgF$ ,  $AgCl$ ,  $AgBr$  и  $AgI$  при помещении их в 1M растворы  $NH_4OH$ ,  $KCN$ ,  $KNO_2$  и  $K_2S_2O_3$ ?

867. В ряду  $HgCl_2 - HgBr_2 - HgI_2$  растворимость в воде резко падает (0,27, 0,017, 0,00013 моль/л).

HgF<sub>2</sub> очень хорошо растворим, но сразу же гидролизуется с образованием HF и оксида. Объясните эти факты (растворимость, гидролиз).

868. Вычислите константы диссоциации в водных растворах HF, HCl, HBr и HI (при 25°С) на основании следующих данных (табл. 57). Объясните данные таблицы и результаты вычислений.

Таблица 57

HF	$\Delta H_{\text{дис}}^{\circ}$		$\Delta S_{\text{дис}}^{\circ}$	
	ккал/моль	кДж/моль	кал/моль·К	Дж/моль·К
HF	-3,0	-12,6	-20,8	-87,1
HCl	-13,7	-57,4	-13,4	-56,1
HBr	-15,2	-63,6	-9,1	-38,1
HI	-14,1	-59,0	-3,2	-13,4

869. Предскажите характер изменения гидролиза свободных галогенов в водных растворах.

870. Что вы можете сказать, изучив данные по температурам замерзания растворов (табл. 58).

Таблица 58

Вещество	Моляльность, моль/1000 г H <sub>2</sub> O	C, г/100 г H <sub>2</sub> O	t <sub>зам</sub> , °С
NaF	0,00897	0,0377	-0,0328
	0,09053	0,3801	-0,3117
	0,4962	2,084	-1,630
NaCl	0,001866	0,01091	-0,00687
	0,013540	0,07915	-0,04863
	0,1037	0,6062	-0,35965
	0,9987	5,8368	-3,3825
NaBr	0,001558	0,01603	-0,00574
	0,098191	1,0104	-0,34367
	1,466	15,087	-5,178
NaI	0,0286	0,9288	-0,1027
	0,1225	1,837	-0,4325
	0,9789	14,663	-3,511

871. Сравните произведения растворимости и растворимости галогенидов серебра (табл. 59). Вы-

числите термодинамические характеристики процессов растворения галогенидов серебра и сравните их. Что определяет растворимость этих солей в воде?

Таблица 59

Вещество	t, °С	ПР
AgCl	25	1,56·10 <sup>-10</sup>
	50	13,2·10 <sup>-10</sup>
AgBr	18	4,0·10 <sup>-13</sup>
	25	6,3·10 <sup>-13</sup>
AgI	13	0,32·10 <sup>-16</sup>
	25	1,5·10 <sup>-16</sup>

872. Почему гидраты инертных газов (Э·5,75 H<sub>2</sub>O) тем устойчивее, чем выше атомная масса инертного газа? (P<sub>дис</sub> при 0° Ag 105, Kr 14,5, Xe 1,45 атм).

873. Для разделения инертных газов наряду с фракционной перегонкой можно использовать поглощение активированным углем. Как изменяется поглощаемость инертных газов с увеличением атомной массы?

874. Первоначально Д. И. Менделеев назвал железо, кобальт и никель переходными элементами. Как изменилось понятие «переходные элементы» в наше время? Какие основные признаки характеризуют это понятие? Дайте современное определение переходных элементов.

875. Можно ли считать, что переходные элементы — это элементы, в свойствах которых наблюдается переход от свойств неметаллов к свойствам металлов?

876. Как объяснить, что все переходные металлы II и III групп не ферромагнитны?

877. В чем причина того, что в природе гафний постоянно сопровождается цирконий?

878. Почему химические свойства Nb и Ta очень близки, но отличаются от V?

879. В соединениях с серой хром проявляет максимальное валентное состояние — три в сульфиде Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Но молибден и вольфрам способны к прояв-



лению более высоких валентных состояний:  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_3$ ,  $\text{WS}_2$  и  $\text{WS}_3$ . Почему?

880. Галогениды хрома  $\text{CrO}_2\text{F}_2$  существуют только для хлора и фтора, но не для брома и йода. Почему?

881. При действии хлора на  $d$ -элементы III группы образуются  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$  и  $\text{UCl}_4$ . Почему составы хлоридов различны?

882. Почему  $\text{KMnO}_4$  окрашен, а  $\text{KReO}_4$  не окрашен?

883. Почему при действии кислорода на марганец, технеций и рений образуются  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Te}_2\text{O}_3$  и  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ?

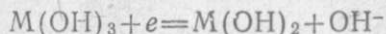
884. Почему при действии  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Br}_2$  на рений образуются  $\text{ReF}_7$ ,  $\text{ReCl}_6$  и  $\text{ReBr}_3$ ?

885. Почему при непосредственном взаимодействии хлора, брома и йода с железом образуются соединения с различным валентным состоянием железа:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_2$  и  $\text{FeI}_2$ ?

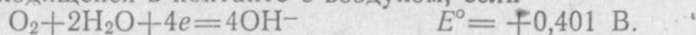
886. При непосредственном взаимодействии железа с хлором образуется  $\text{FeCl}_3$ , с бромом —  $\text{FeBr}_2$ , с серой —  $\text{FeS}$ , с кислородом — смесь оксидов  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Почему?

887.  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  и платиновые металлы все находятся в одной группе. Приведите все возможные объяснения почему  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  распространены в природе в виде соединений и очень редко — в свободном состоянии, а платиновые металлы — только в свободном состоянии:

888. Восстановительные потенциалы систем



для  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  имеют значения  $+0,1$ ,  $-0,56$ ,  $+0,17$  и  $+0,49$  В соответственно. Как будут вести себя гидроксиды металлов по отношению к воде, находящейся в контакте с воздухом, если



889. Приведите все возможные объяснения, почему в водном растворе устойчивы ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$ . В чем причина проявления ими различных валентных состояний?

890. Сравните общность и различие в роли  $d$ - и  $f$ -электронов в поведении и свойствах  $d$ - и  $f$ -элементов.

891. Как объяснить, что находящиеся в различных периодах некоторые элементы одной подгруппы имеют очень близкие или равные атомные и ионные радиусы:  $\text{Hf}$  и  $\text{Zr}$ ,  $\text{Nb}$  и  $\text{Ta}$ ,  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$ ,  $\text{Tc}$  и  $\text{Re}$  и др.?

892. Почему европий встречается в природе в минералах на основе кальция, но почти никогда вместе с другими лантаноидами?

893. При переходе от лантана к лютецию радиусы трехзарядных ионов монотонно убывают от 1,22 до 0,99 Å. В чем состоит причина «лантаноидного сжатия»?

894. Лантаноиды все проявляют трехвалентное состояние, однако у  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Tb}$  и  $\text{Ho}$  устойчивым является четырехвалентное состояние, а у  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$  и  $\text{Yb}$  — двухвалентное состояние. Сформулируйте правило устойчивости заполненного, незаполненного и наполовину заполненного электронами подуровня.

895. Предскажите характер изменения основных свойств при переходе от лантана к лютецию.

896. Как изменяется гидролиз солей в ряду  $\text{Sc}-\text{La}$ ?

897. Как объяснить окраску ионов лантаноидов в водных растворах

$\text{La}^{3+}$ бесцветный,	$\text{Tb}^{3+}$ почти бесцветный,
$\text{Ce}^{3+}$ бесцветный,	$\text{Dy}^{3+}$ бледно-желто-зеленый,
$\text{Pr}^{3+}$ желто-зеленый,	$\text{Ho}^{3+}$ коричневатожелтый,
$\text{Nd}^{3+}$ красно-фиолетовый,	$\text{Er}^{3+}$ розовый,
$\text{Pm}^{3+}$ розовый,	$\text{Tm}^{3+}$ бледно-зеленый,
$\text{Sm}^{3+}$ желтый,	$\text{Yb}^{3+}$ бесцветный,
$\text{Eu}^{3+}$ почти бесцветный,	$\text{Lu}^{3+}$ бесцветный.
$\text{Gd}^{3+}$ бесцветный,	

898. Почему для актиноидов характерно более частое проявление повышенных валентных состояний по сравнению с лантаноидами?

899. Почему практически легче разделить актиноиды по сравнению с лантаноидами?

900. Для каких элементов — лантаноидов или актиноидов — более характерно проявление обычных валентных состояний и стехиометрии при образовании оксидов. Почему?

901. Предположим, что обнаружены элементы, у которых 5g-электроны играют ту же роль, что 4f-электроны у лантаноидов и 3d-электроны у переходных элементов. Предскажите свойства этих элементов.

### ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

902. Системный анализ представляет собой синтетическую дисциплину, разрабатывающую способы исследования разнообразных сложных систем для определения научно обоснованной программы действий. Вам нужно получить максимальный выход аммиака. Опишите все факторы, влияющие на него. Опишите программу действий, повышающих его выход.

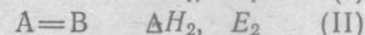
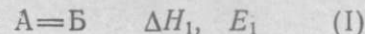
903. Опишите все факторы, влияющие на разложение промышленных отходов в воде. Предложите программу работы по изучению поведения промышленных отходов и способы защиты природных вод (не забудьте, вы должны воспользоваться представлениями о строении вещества, химической термодинамики и кинетики!).

904. В железной таре необходимо многократно перевести некоторое количество концентрированной серной кислоты. Составьте инструкцию по наполнению и опорожнению емкости серной кислотой, принимая во внимание, что перевозками будет заниматься человек, незнакомый с основами химии. Представьте себе, что вам следует проверить знание техники безопасности у этого человека. Составьте вопросы для проверки в порядке их важности. Укажите два наиболее важных пункта при работе с серной кислотой.

905. Представьте себе, что вы являетесь руководителем исследовательской группы. Вам необходимо провести тщательное изучение некоторого вещества, куска породы, минерала и т. п. Опишите порядок и характер исследования. Особое внимание обратите на указание цели работы. Какие методы исследования вы примените? Какие свойства следует узнать и для чего? Что может сказать определенное сочетание свойств? Какие методы из смежных областей на-

уки (физика, химия, биология, математика, философия и другие) вы привлечете для ответа на поставленную проблему?

906. Вещество А распадается на вещества Б и В по двум параллельным реакциям:



Энтальпийные диаграммы представлены на рис. 11. Энергии активации первой и второй реакции соответственно равны  $E_1$  и  $E_2$ , причем  $E_1 > E_2$ . Изменения энтальпии составляют:

$$\text{для первой реакции } \Delta H_1 = H_B - H_A,$$

$$\text{для второй реакции } \Delta H_2 = H_B - H_A,$$

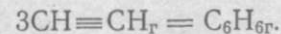
причем  $\Delta H_1 > \Delta H_2$ . Ответьте на вопрос, какого вещества будет содержаться больше в смеси продуктов реакции, В или Б и почему. Следует дать по возможности полное объяснение с использованием представлений химической кинетики и термодинамики.



Рис. 11

907. Имеется четыре сосуда одинакового объема и формы, сделанные из одного и того же материала. В каждом из них находится смесь газообразных водорода и одного из галогенов ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ) в одинаковых концентрациях и при равных температуре и давлении. Каково будет содержание галогеноводорода в каждом из сосудов через какой-либо промежуток времени? Перечислите данные (справочные, теоретические, экспериментальные), которые вам понадобятся для ответа.

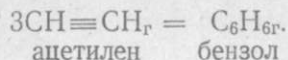
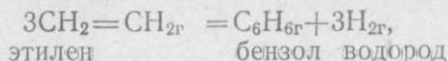
908. Приведите по возможности наиболее полное описание процесса



ацетилен            бензол

Какие основные положения должно включать это описание?

909. Сравните две реакции:



Опишите те главные положения, по которым следует реакции сравнивать.

910. Представьте себе, что вы преподаватель химии и вам нужно провести семинар по одной из следующих тем: 1. Теория валентных связей. 2. Метод молекулярных орбиталей. 3. Направление химического процесса. 4. Гидролиз. 5. Производство растворимости. 6. Окислительно-восстановительные реакции. 7. Восстановительные потенциалы. 8. Теория сильных электролитов.

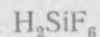
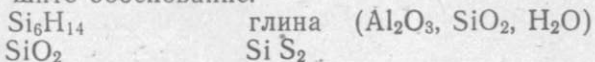
Составьте план семинара, стараясь охватить как можно больше материала, но одновременно связать все вопросы в логическую последовательность.

911. В табл. 60 приведены энтальпии сублимации некоторых веществ. С какой целью вам предложена эта таблица?

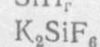
Таблица 60

Вещество	$\Delta H_{\text{субл}}$	
	ккал/моль	кДж/моль
Фенол	16,1	67,4
Бензол	10,5	44,0
<i>p</i> -Гидроксибензойная кислота	27,7	116,0
Бензойная кислота	21,8	91,3

912. Ниже даны формулы или названия различных соединений кремния. Представьте себе, что вам предложено составить обзор по химии соединений кремния (или заняться изучением этих соединений). Расположите формулы и названия веществ в последовательности, которая кажется вам наиболее целесообразной для описания (или изучения), и кратко напишите обоснование.



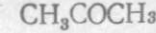
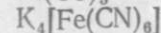
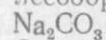
«Растворимое стекло»



«Силиконовая смола»

«Нормальное стекло Na<sub>2</sub>O·CaO·6SiO<sub>2</sub>

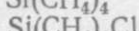
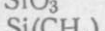
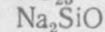
913. Расположите нижеперечисленные формулы в какой-либо последовательности и докажете ее целесообразность.



914. Выберите для системного описания, т. е. описания, включающего все доступные вам знания, расположенные в определенной последовательности, одну из следующих тем: водород, кислород, азот, углерод, кремний, вода, аммиак, диоксид углерода, хлорид натрия, карбонат кальция.

915. Два соединения I и II имеют одинаковую молярную массу 46,0 и одинаковый состав: 52,18% C, 13,04% H и 34,78% O. Их свойства приведены в табл. 61. Назовите эти соединения.

916. В табл. 62 даны (при температуре кипения) некоторые свойства гидридов элементов главной подгруппы 5-й группы. Объясните характер и причину их изменения.



силикон

Таблица 61

Свойство	I	II
$\Delta H_{обр, 298}^{\circ}$ ккал/моль (г)	-56,07	-43,99
$S_{298}^{\circ}$ кал/моль·К (г)	67,5	63,7
$C_{р, 298}^{\circ}$ кал/моль·К (г)	15,6	15,7
$t_{пл, \circ C}$	-114,2	-141,50
$\Delta H_{пл}$ , ккал/моль	1,20	1,180
$\Delta S_{пл}$ , кал/моль·К	7,55	8,963
$t_{кип, \circ C}$	78,32	-24,81
$\Delta H_{исп}$ , ккал/моль	9,14	5,14
$\Delta S_{исп}$ , кал/моль·К	26,7	20,70
Дипольный момент, D	1,68	1,29
Растворимость в воде	неограниченная	ограниченная
Взаимодействие с металлическим натрием 1 моль Na выделяет H <sub>2</sub> , л	11,2	—
Температура замерзания 0,001 моляльного раствора, $\circ C$	-0,0186	-0,0186

Таблица 62

Гидрид	Плотность жидкости, г/см <sup>3</sup>	Поверхностное натяжение, дин/см
NH <sub>3</sub>	0,681	34,25
PH <sub>3</sub>	0,765	20,59
AsH <sub>3</sub>	1,621	21,98
SbH <sub>3</sub>	2,204	24,19

917. В табл. 63 даны некоторые свойства галогенидов серебра. Найдите проблемы, сформулируйте их и объясните.

Таблица 63

AgI	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , обр		$\Delta H_{298}^{\circ}$ , крист. решетки		Растворимость, моль/л
	ккал/моль	кДж/моль	ккал/моль	кДж/моль	
AgF	-49	-205	-229	-959	15
AgCl	-30	-126	-217	-909	$1 \cdot 10^{-5}$
AgBr	-24	-100	-211	-883	$5 \cdot 10^{-7}$
AgI	-15	-63	-204	-854	$6 \cdot 10^{-9}$

918. Укажите признаки, по которым выделены и отличаются друг от друга реакции нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения, гидролиза, диссоциации, цепные, бимолекулярные, самопроизвольные.

919. Опишите признаки, по которым отличаются элементы по группе и по периоду.

920. Представьте себе два непрозрачных, звуко-непроницаемых, имеющих отверстия для пропускания воздуха ящика. В одном ящике находится животное, в другом — горящая свеча. Как определить, в каком ящике что находится?

921. Кристаллы льда в виде морозных узоров на окнах напоминают листья папоротника. Приведите в порядке значимости главные отличия льда и листьев папоротника.

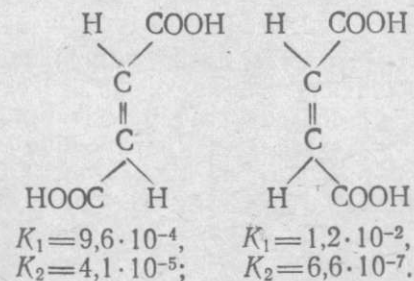
922. После прохождения 1 м<sup>3</sup> воздуха при 20 $\circ$  С и 756 мм рт. ст. через 3 л насыщенного раствора Ва(ОН)<sub>2</sub> образовалось 2,64 г ВаСО<sub>3</sub>. Вычислите % содержание СО<sub>2</sub> в воздухе.

923. Через раствор CuSO<sub>4</sub> в количестве 4 л при +25 $\circ$ С в течение 30 мин было пропущено 48250 Кл электричества напряжением 12,1 В. Сколько меди выделилось?

924. Как оценить объем свободного пространства между молекулами жидкости? (Сделать это чрезвычайно просто!)

925. Кислые растворы имеют кислый вкус, щелочные — вкус мыла. Сливаются равные объемы растворов HCl и NaOH одинаковой концентрации. Каков будет вкус раствора?

926. Константы диссоциации фумаровой и маленовой кислот равны:



Сформулируйте неожиданные факты, которые обнаруживаются при рассмотрении этих данных.

927. В табл. 64 приведены энтальпии диссоциации некоторых молекул соединений углерода с водородом. Сформулируйте проблемы, возникающие при рассмотрении таблицы.

Таблица 64

Реакции	$\Delta H$	
	ккал/моль	кДж/моль
$\text{CH}_{3\text{r}} = \text{CH}_{2\text{r}} + \text{H}_{\text{r}}$	106	444
$\text{CH}_{\text{r}} = \text{C}_{\text{r}} + \text{H}_{\text{r}}$	81	339
$\text{CH}_{4\text{r}} = \text{CH}_{3\text{r}} + \text{H}_{\text{r}}$	104	435
$\text{CH}_{2\text{r}} = \text{CH}_{\text{r}} + \text{H}_{\text{r}}$	106	444

928. Вязкость жидкости (как и газа) представляет собой сопротивление жидкости передвижению одного ее слоя относительно другого. Какими физико-химическими признаками обусловлена вязкость? В табл. 65 приведены вязкости (сантипуазы) некоторых жидкостей при двух температурах. Почему при

Таблица 65

Вещество	$\eta, \text{ }^\circ\text{C}$	
	0	20
$\text{H}_2\text{O}$	1,789	1,005
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	0,395	0,322
$\text{C}_6\text{H}_6$	0,91	0,65
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,78	1,19
глицерин	12400	1500

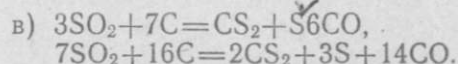
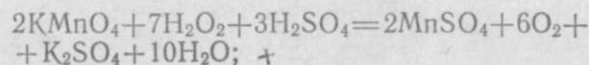
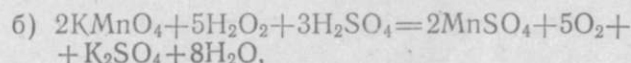
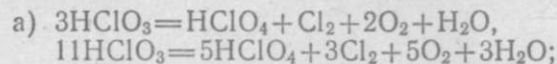
повышении температуры вязкость понижается? В чем причина столь сильного различия вязкости? Одинаково ли влияет повышение температуры на вязкость различных жидкостей? Каким способом можно оценить влияние температуры на вязкость? Предложите способ вычисления вязкости при других температурах и рассчитайте вязкость при какой-либо другой температуре, например, при  $50^\circ\text{C}$ .

929. Уксусная кислота растворяется в воде, бензоле, тетрахлориде углерода. Объясните причины ее растворения в веществах различной природы.

930. Есть газы, которые ни при каком давлении не подчиняются уравнению газового состояния. Какие это газы?

931. Приведите все возможные объяснения того факта, что железо, извлеченное из лунных пород, на воздухе не окисляется, хотя аналогичные земные образцы немедленно окисляются.

932. Имеется немало реакций, у которых, несмотря на одинаковые исходные вещества и продукты, стехиометрические коэффициенты уравнений различны. Например:



Приходилось ли вам встречаться с подобным явлением? Объясните его. Попытайтесь предложить другие аналогичные примеры.

933. В 1980 г. Н. Меншуткин обнаружил, что константа скорости зависит от природы растворителя. В табл. 66 даны константы скорости реакции

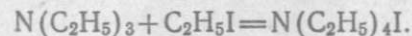


Таблица 66

Растворитель	$k$ , условные единицы
Бензол	0,06
Ацетон	0,6
Метилловый спирт	1,5
Гексан	0,002
Этиловый спирт	1,0

Сформулируйте выводы. Какие данные вам нужны для подтверждения выводов?

934. Перечислите главные причины того, что живой организм погибает, если поглощаемую им обычную воду заменить на тяжелую?

935. Неон содержится на Солнце и в звездах примерно в таком же количестве, как кислород. Однако на Земле его содержание меньше, чем гелия. Гелий уходит из атмосферы Земли в космическое пространство из-за его малой атомной массы. (Ат. масса  $He=4$ .) Атомная масса неона равна 20,2, и низкое его содержание на Земле нельзя объяснить уходом в космос хотя бы потому, что молекулярная масса воды 18 и рассеяние ее молекул в космос не привело к потере воды Землей. Приведите любые возможные объяснения этого пока еще не объясненного наукой факта.

936. Сталь (марки X18 H9) в течение первого часа пребывания в водном растворе, содержащем 15%  $FeCl_3$  и 5%  $HNO_3$ , при ничтожно малой потере массы теряет 67% прочности. Как это объяснить?

937. Если построить график зависимости температур плавления  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $RbCl$  и  $CsCl$  от атомной массы элемента 1-й группы и проэкстраполировать к атомной массе  $Li$ , окажется, что в действительности хлорид лития плавится при значительно более низкой температуре. Объясните причины.

938. В табл. 67 сопоставлены составы крови человека и вод мирового океана. Каковы ваши выводы и предположения?

Таблица 67

Компоненты	Содержание, %-от суммы растворенных солей	
	кровь	океан
Хлор	49,3	55,0
Натрий	30,0	30,6
Кислород	9,9	5,6
Калий	1,8	1,1
Кальций	0,8	1,2

939. Найдите в справочной литературе температуры плавления хлоридов элементов главной подгруппы 1-й группы. Постройте график зависимости температур плавления от атомной массы  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Rb$  и  $Cs$ . Объясните полученную зависимость.

940. Ниже даны ионные электропроводности при бесконечном разведении ( $см^2/моль \cdot Ом$ ) при 298 К:  $Li^+$  38,7;  $I^-$  76,8;  $H^+$  349,8;  $Br^-$  78,1;  $K^+$  73,5;  $F^-$  55,4;  $Na^+$  50,1;  $Cl^-$  76,3. Сформулируйте как можно больше выводов.

941. Гидроксид аммония  $NH_4OH$  иногда считают гидратом аммиака  $NH_3 \cdot H_2O$ . Раствор аммиака в воде дает щелочную реакцию. Гидрат метана  $CH_4 \cdot 6H_2O$  неустойчив, но существует. Почему метан плохо растворим в воде и его раствор не обнаруживает отклонений от нейтральной среды?

942. Почему при понижении давления ниже нормы можно ожидать пасмурной погоды с дождем или снегом, а при подъеме выше нормы — солнечной сухой погоды? Ведь конденсация водяных паров в жидкость должна происходить при увеличении давления, а испарение, наоборот, при уменьшении давления!

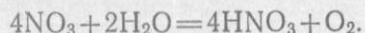
943. Вода, лишенная растворенных газов, может быть переохлаждена до  $-70^\circ C$  без превращения в лед. При встряхивании или при введении центра кристаллизации переохлажденная вода мгновенно превращается в лед. Один образец воды переохлажден до  $-20^\circ C$ , а другой — до  $-60^\circ C$ . Оба образца встряхнули. Какой образец воды быстрее превратится в лед?

944. В сосуде с насыщенным водяным паром изменяется давление. При понижении или повышении давления в сосуде образуется туман? Когда туман образуется в природе?

945. При сгорании магния на воздухе образуется белое вещество, которое при растворении в воде дает белый осадок, при этом ощущается слабый запах аммиака. Напишите уравнения всех имеющих место реакций.

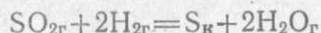
946. В одном из старых пособий по химии (1930 г.) выделение кислорода и образование азотной кислоты на аноде при электролизе нитрата серебра на платиновых электродах объяснялось подходом

к аноду отрицательно заряженных нитрат-ионов, которые отдают свои электроны и превращаются в молекулы  $\text{NO}_3$ . Далее  $\text{NO}_3$  претерпевает следующее превращение:



Опровергните или докажите правильность данного предположения. В обсуждении используйте знания учений о строении вещества, направлении химических реакций и об их скорости. Предложите эксперименты, опровергающие описанный механизм и подтверждающие предлагаемый вами механизм.

947. В табл. 68 приведены результаты изучения зависимости скорости реакции



от давления  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2$ . Выведите уравнение зависимости скорости от давления реагирующих веществ.

Таблица 68

Начальное давление (произвольные единицы)		Скорость в первый момент времени (произвольные единицы)
$\text{SO}_2$	$\text{H}_2$	
202	49	35
50	201	36
199	98	71
101	198	72
200	199	145

948. В табл. 69 приведены температуры плавления

Таблица 69

Нитротолуолы	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, $\text{г/см}^3$
о-Нитротолуол	- 3,17	1,162
м-Нитротолуол	16,1	1,157
п-Нитротолуол	52	1,123
2,4-Динитротолуол	70	1,521
2,4,6-Тринитротолуол	81	1,6

и плотности различных нитротолуолов. Какие выводы можно сформулировать?

949. Чистая пикриновая кислота (2, 4, 6-тринитрофенол) детонирует, если ее масса превышает 5 кг. Неужели масса вещества влияет на его химические свойства?

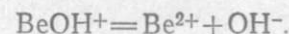
950. Объясните, почему такая, казалось бы, простая реакция обмена электронами



кинетически затруднена? Каким способом можно ускорить процесс?

951. Иногда то или иное значение электродного потенциала объясняют различной способностью металлов образовывать свободные электроны и посылать их в раствор. При этом чем выше эта способность, тем более отрицателен электродный потенциал. Стандартный потенциал цинка отрицателен, а меди положителен, тем не менее медь обладает лучшей электропроводностью, чем цинк. Как это объяснить?

952. рН  $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$  раствора  $\text{BeCl}_2$  составляет 4,2. Вычислите константу диссоциации



953. Как будет изменяться вязкость  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_2$  при повышении температуры?

954. Энтропии некоторых ионов имеют отрицательный знак. Как вы считаете, при понижении температуры энтропии этих ионов становятся все более отрицательными или наоборот?

955. Вязкость жидкости при повышении температуры уменьшается, а газа — понижается. Объясните причины.

956. Приведите все известные вам отличия ядерных реакций от химических.

957. Как изменяется вязкость газа и жидкости при повышении температуры?

958. Найдите ошибку в следующих умозаключениях: энергия есть функция состояния; теплота есть энергия; следовательно, теплота есть функция состояния, но теплота не является функцией состояния.

959. При 20° С растворимость  $Pb_3(PO_4)_2$  равна  $1,38 \cdot 10^{-5}$  г/100 мл. Вычислите растворимость в 0,001 М растворе  $Na_3PO_4$ .

960. В табл. 70 приведены энтальпии нейтрализации 1 моль различных кислот фосфора в зависимости от количества прибавленного сильного основания. Какие выводы вы сформулируете?

Таблица 70

Прибавлено моль NaOH к 1 моль кислоты	$\Delta H$ , ккал			
	$H_3PO_2$	$H_3PO_3$	$H_3PO_4$	$H_4P_2O_7$
0,5	- 7,69	- 7,44	- 7,33	—
1	-15,10	-14,83	-14,83	-14,38
2	-15,27	-28,45	-27,08	-28,64
3		-28,94	-34,03	—
4			—	-52,74
5			-35,28	-54,48

961. Ионное произведение воды при 15, 20 и 25° С равно соответственно  $0,45 \cdot 10^{-14}$ ,  $0,68 \cdot 10^{-14}$  и  $1,01 \cdot 10^{-14}$ . Вычислите изменения изобарного потенциала, энтальпии и энтропии в интервалах температур 15÷20 и 20÷25°С. Какие проблемы возникают при изучении полученных данных?

962. В табл. 71 собраны термодинамические характеристики фосфорной кислоты и ионов, образующихся при ее диссоциации. Вычислите термодинамические характеристики процессов последовательной

Таблица 71

Вещество	$\Delta H_{298}^\circ$ , обр		$\Delta S_{298}^\circ$	
	ккал/моль	кДж/моль	кал/моль·К	Дж/моль·К
$H_3PO_4$	-308,2	-1289,5	42,1	176,1
$H_2PO_4^-$	-311,3	-1302,4	21,3	89,1
$HPO_4^{2-}$	-310,4	-1298,7	8,6	-360,0
$PO_4^{3-}$	-306,9	-1284,1	-52,0	-217,6
$H^+$	0	0	0	0

диссоциации фосфорной кислоты. Найдите и объясните проблему.

963. Объясните причину изменения характера взаимодействия щелочных металлов с водой. Изменение энтальпии в реакции с водой, а также величины некоторых свойств металлов даны в табл. 72.

Таблица 72

Металл	Характер взаимодействия с водой	$\Delta H^\circ$ реакции с водой		$E^\circ$ , В	$t_{пл}^\circ$ , °С	$d$ , г/см <sup>3</sup>
		ккал/моль	кДж/моль			
Li	довольно спокойно	-53,2	-222,6	-3,03	181	0,53
Na	энергично	-44,1	-184,5	-2,71	98	0,97
K	металл воспламеняется	-47,1	-197,1	-2,93	63	0,86
Rb	взрывоопасно	-44,9	-187,9	-2,93	39	1,53
Cs	сильнейший взрыв	-45,3	-189,5	-2,91	28	1,87

964. Какие вам нужны данные для расчета энергий связи между атомами углерода в структурах алмаза и графита?

965. Изменения изобарного потенциала при диссоциации воды, вычисленные по значениям ионных произведений воды, при 15, 20 и 25° С равны +18,92, +19,01 и +19,10 ккал/моль. Объясните причину повышения  $\Delta G^\circ$  при повышении температуры.

966. Термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации фосфорной кислоты даны в табл. 73. Найдите проблемы и объясните их.

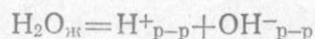
Таблица 73

Реакция	$\Delta H_{298}^\circ$		$\Delta S_{298}^\circ$	
	кал/моль	Дж/моль	кал/моль·К	Дж/моль·К
$H_3PO_4 = H^+ + H_2PO_4^-$	-3,1	-13,0	-20,8	-87,0
$H_2PO_4^- = H^+ + HPO_4^{2-}$	+0,9	+ 3,8	-29,9	-125,1
$HPO_4^{2-} = H^+ + PO_4^{3-}$	+3,5	+14,6	-43,4	-181,6



967. Энтальпии перехода 1 моль атомов углерода из структур алмаза и графита в состояние газообразных изолированных атомов (энтальпии атомизации) составляют 170,4 (713,0) и 170,9 ккал/моль (715,0 кДж/моль) соответственно. Как из этих данных вычислить энергию связи атомов углерода в алмазе и графите? Какие сведения необходимы для ответа на вопрос? Проведите вычисления и объясните неожиданность результата.

968. В интервалах температур  $15 \div 20$  и  $20 \div 25^\circ \text{C}$  изменение изобарно-изотермического потенциала диссоциации воды по уравнению



описывается уравнениями (кал/моль):

$$\Delta G^\circ_{288-293} = 13897 + 17,43 T,$$

$$\Delta G^\circ_{293-298} = 13612 + 18,40 T.$$

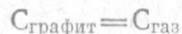
Чему равны изменения энтальпии и энтропии при диссоциации воды? В чем состоит неожиданность ответа? Объясните на основании термодинамических данных процесс диссоциации воды на ионы.

969. Предскажите, как влияет изменение температуры на равновесие



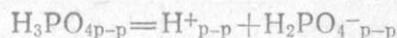
Предскажите наиболее благоприятные условия для превращения графита в алмаз.

970. Давление пара над графитом



составляет  $2,7 \cdot 10^{-11}$  атм при 2000 К,  $3,71 \cdot 10^{-8}$  атм — при 2400 К и  $4,6 \cdot 10^{-5}$  атм — при 3000 К. Предложите метод расчета энтальпии атомизации графита и энергии связи в алмазе и графите. Какие сведения необходимы для расчета?

971. Процесс диссоциации фосфорной кислоты

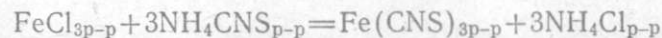


характеризуется  $\Delta H^\circ_{298} = -3100$  кал/моль и  $\Delta S^\circ_{298} = -20,8$  кал/моль·К. Изменения энтальпии и энтро-

пии отрицательны, хотя, казалось бы, при диссоциации для разрыва связей требуется энергия, а увеличение числа частиц должно привести к уменьшению степени порядка. Объясните.

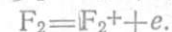
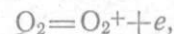
972. Сколько связей в расчете на 1 атом углерода разрывается при переводе атомов углерода из структур алмаза и графита в состояние газообразных изолированных атомов?

973. Если в равновесную систему (водный раствор)



вводить  $\text{NH}_4\text{CNS}$  или  $\text{FeCl}_3$ , равновесие смещается вправо и окраска раствора становится более темно-красной. Если же вводить  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , раствор бледнеет, что говорит о смещении равновесия влево. Напишите уравнение реакции в ионном виде и попытайтесь объяснить причины изменения окраски раствора при изменении концентраций солей.

974. В молекулах кислорода и фтора число разрыхляющих электронов превышает число связывающих. При отрыве от молекулы разрыхляющего электрона связь между атомами упрочняется. Это, казалось бы, должно способствовать переходу молекулы в энергетически более выгодное заряженное состояние:



Почему кислород и фтор существуют в виде молекул, а не в виде ионов?

975. Изменение энтропии при диссоциации воды  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{H}^+_{\text{р-р}} + \text{OH}^-_{\text{р-р}}$   $\Delta S^\circ_{298} = -17,4$  кал/моль·К имеет отрицательный знак, что будто бы говорит о повышении степени порядка в системе. Как это объяснить?

976. Объясните причину выбранного расположения разделов в этом пособии.

977. Вы закончили изучение курса общей химии. Дайте четкое определение науки химии вообще и об-

шей химии в частности. Какова(ы) цель(и) изучения общей химии?

978. Выскажите ваше мнение об организации изучения общей химии. Какой материал оказался трудным и неинтересным? Что следует изъять из курса и что следует ввести или изучить подробнее? Как, по вашему мнению, следует изменить лекции, семинары, практикум и домашнюю подготовку, чтобы изучение курса общей химии стало более эффективным? Способны ли вы использовать знания и умения, полученные в курсе химии, при изучении дисциплин по вашей основной специальности?

## ЛИТЕРАТУРА

Литература для поиска сведений при решении задач

1. Общая химия. Под ред. Е. М. Соколовской, Г. Д. Вовченко и Л. С. Гузея. М., 1980.
2. Зайцев О. С. Химическая термодинамика к курсу общей химии. Под ред. Ю. Д. Третьякова. М., 1973.
3. Третьяков Ю. Д., Зайцев О. С. Программированное пособие по общей химии. М., 1971.
4. Третьяков Ю. Д., Зайцев О. С. Программированное пособие по общей и неорганической химии. М., 1975.
5. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М., 1973, тт. 1 и 2.
6. Реми Ё. Курс неорганической химии. М., 1963, тт. 1 и 2.
7. Надеинский Б. П. Теоретические обоснования и расчеты в аналитической химии. М., 1959.
8. Глинка Н. Л. Общая химия. М., 1975.
9. Угай Я. А. Общая химия. М., 1977.
10. Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М., 1969.
11. Кемпбел Дж. Современная общая химия. М., 1975, тт. 1—3.
12. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М., 1971.
13. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., 1974.
14. Джексон Р. А. Введение в изучение механизма органических реакций. М., 1978.
15. Тоуб М. Механизмы неорганических реакций. М., 1975.
16. Терни Т. Механизмы реакций окисления-восстановления. М., 1968.
17. Хоффман Р. В. Механизмы химических реакций. М., 1979.
18. Практикум по общей химии. Под ред. Е. М. Соколовской и О. С. Зайцева. 3-е изд. М., 1981.

## Справочные издания

1. Справочник химика. М., 1962—1967, тт. 1—4.
2. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1967.
3. Добощ Д. Электрохимические константы. М., 1980.
4. Гурвич Л. В. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., 1974.
5. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., 1968.

- Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций. Справочник. М., 1970.
- Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник. Под ред. К. С. Краснова. Л., 1979.
- Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М., 1971.
- Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках. Под ред. В. П. Глушко. М., 1965—1980.

#### Сборники задач и упражнений

- Соколовская Е. М., Зайцев О. С., Дитячев А. А. Программированные задачи по общей химии. М., 1977.
- Витинг Л. М., Резницкий Л. А. Задачи и упражнения по общей химии. М., 1976.
- Гузей Л. С., Лукин В. В. Сборник задач по общей химии с производственным содержанием. М., 1977.
- Лавут Е. А., Полунина Г. П. Перфокартный контроль знаний по неорганической химии. М., 1979.
- Воробьева О. И., Немкова О. Г., Тамм Н. С. Вопросы, упражнения и задачи по неорганической химии. М., 1975.
- Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля. Под ред. С. Ф. Белевского. М., 1979.
- Романцева Л. М., Лещинская З. Л., Суханова В. А. Сборник задач и упражнений по общей химии. М., 1980.
- Ярославцев А. А. Сборник задач и упражнений по аналитической химии. М., 1979.
- Ахметов Н. С., Азизова М. К., Бадыгина Л. И. Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии. М., 1979.
- Айлетт Б., Смит Б. Задачи и упражнения по неорганической химии. М., 1967.
- Баталин Г. И. Расчеты по физической химии. Киев, 1977.
- Луцк В. И. Тестирование на занятиях по общей и неорганической химии. Киев, 1977.

#### Литература по методике и психологии преподавания и решению задач

- Талызина Н. Ф. Управление процессом усвоения знаний. М., 1975.
- Низамов А. А. Дидактические основы активизации учебной деятельности студентов. Казань, 1975.
- Кузнецов В. И., Печенкин А. А. Формирование мировоззрения учащихся при изучении химии. М., 1978.
- Зайцев О. С. Определение содержания курса общей химии.— В кн.: Сб. научно-методических статей по химии, вып. 7. М., 1978, с. 6—14.
- Зайцев О. С. Использование химической термодинамики при проблемном обучении.— Химия в школе, 1975, № 6, с. 21—28.

- Зайцев О. С. Пути усиления обучающей функции демонстрационного эксперимента.— Химия в школе, 1979, № 3, с. 55—61.
- Пойа Д. Математическое открытие. М., 1976.
- Гурова Л. Л. Психологический анализ решения задач. Воронеж, 1976.
- Эсаулов А. Ф. Проблемы решения задач в науке и технике. Л., 1979.
- Эсаулов А. Ф. Психология решения задач. М., 1972.
- Махмутов М. И. Проблемное обучение. М., 1975.
- Кудрявцев Т. В. Психология технического мышления. М., 1975.
- Пономарев Я. А. Психология творчества. М., 1976.
- Фридман Л. М. Логико-психологический анализ школьных учебных задач. М., 1977.
- Шапиро С. И. От алгоритмов — к суждениям. М., 1973.
- Кулюткин Ю. Н. Эвристические методы в структуре решений. М., 1970.
- Сичивица О. М. Методы и формы научного познания. М., 1972.
- Карпович В. Н. Проблема, гипотеза, закон. Новосибирск, 1980.
- Шапоринский С. А. Обучение и научное познание. М., 1981.
- Зайцев О. С. Построение учебных программ по курсу общей химии. — Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1981, т. 26, № 2, с. 175—180.

#### СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ НЕКОТОРЫМИ ЕДИНИЦАМИ РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМ

- $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$   
 $1 \text{ м} = 10^2 \text{ см} = 10^{10} \text{ \AA}$   
 $1 \text{ л} = 10^{-3} \text{ м}^3 = 10^3 \text{ см}^3$   
 $1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г}$   
 $1 \text{ а. е. м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,49 \cdot 10^{-10} \text{ Дж} =$   
 $= 3,55 \cdot 10^{-11} \text{ кал} = 9,31 \cdot 10^8 \text{ эВ}$   
 $1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ эрг} = 0,239 \text{ кал}$   
 $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$   
 $1 \text{ эВ (электронвольт)} = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} =$   
 $= 3,829 \cdot 10^{-20} \text{ кал}$   
 $1 \text{ Вт} = 10^7 \text{ эрг/с} = \text{Дж/с}$   
 $1 \text{ л. с. (лошадиная сила)} = 735 \text{ Вт}$   
 $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2 = 7,50 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.} = 9,87 \cdot 10^{-6} \text{ атм}$   
 $1 \text{ мм рт. ст.} = 133 \text{ Па}$   
 $1 \text{ атм (атмосфера физическая)} = 101325 \text{ Па} =$   
 $= 101325 \text{ Н/м}^2 = 760 \text{ мм рт. ст.}$   
 $1 \text{ Д (Дебай)} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} = 10^{-18} \text{ ед. СГС}$   
 $1 \text{ Кл} = 1 \text{ с} \cdot 1 \text{ А} = 2,78 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{ч}$

## УКАЗАТЕЛЬ ТИПА ЗАДАЧ

В указателе приведены только примеры задач различных типов. Указатель не охватывает все задачи настоящего пособия, всех тем курса «Общая химия» и различных типов задач по способу предъявления информации, выдвигаемым требованиям и путям решения.

### I. Темы курса «Общая химия»

Молекула и химическая связь: 26—86, 96—99, 101, 194, 334, 386—390, 412, 415, 417, 550, 820, 841, 842, 845, 872, 879, 881—886, 967.

Водородная связь: 87—91, 826, 911, 916, 926, 928, 929, 948.

Метод валентных связей: 110—143, 820, 826, 841, 879, 881, 883, 886, 964, 967.

Метод молекулярных орбиталей: 144—158.

Комплексные соединения: 67, 68, 159—184, 312, 431, 499, 500, 502, 503, 506, 507, 509, 541, 566, 580, 607, 649, 653—656, 659, 660, 692, 707, 708, 738, 745, 746, 750, 781, 810.

Вопросы химической термодинамики: 185—210, 379, 522, 621, 645, 786, 868, 906, 961, 962, 965, 986.

Равновесие, смещение равновесия, константа равновесия: 105, 106, 125, 211—276, 306—333, 345, 346, 360—362, 373—379, 394, 401—406, 411, 492—510, 525—530, 535—542, 584, 608, 620, 621, 627, 635—638, 708, 786, 858, 868, 872, 917, 969, 970, 971.

Термохимия: 277—305, 336—338, 344, 347—349, 764, 784, 843, 906, 911, 960, 967.

Правило фаз: 268—272, 548, 549.

Среда водных растворов электролитов: 334—446, 952.

Криоскопия: 355—358, 836, 870.

Водородный показатель: 350—355, 359, 362—370, 375, 376, 378, 380—385, 396, 426, 427, 439, 544, 952.

Теория сильных электролитов: 354, 356, 357, 364—368, 371—414, 437, 670—675, 720, 721, 828, 836, 870.

Гидролиз: 91—95, 320, 396—434, 438—446, 590, 709, 725, 869, 896.

Буферные растворы: 447—455.

Реакции амфотерного перехода: 456—464.

Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы: 333, 465—547, 662—669, 692, 716, 720, 721, 734, 738, 744, 749, 801, 825, 835, 888, 932, 950, 951.

Процессы растворения и образования осадков: 163—165, 167—169, 292—294, 804, 867.

Произведение растворимости: 597—675, 959.

Зависимость скорости реакций от концентрации: 677—751, 947.

Порядок и молекулярность: 685—693, 697—699, 702, 706, 709—712, 715—717, 720—723, 731, 735—738, 743, 744, 747, 751, 782, 788, 793, 796, 797, 811.

Механизм химической реакции: 692, 701, 703, 705, 711, 718, 719, 734, 740—742, 747—749, 751, 787, 906, 932.

Катализ: 747, 797, 801.

Зависимость скорости реакции от температуры: 752—811, 928.

Периодическое изменение свойств элементов и их соединений: 812—901, 906, 937, 939, 940, 943.

### II. Типы задач на развитие различных видов знаний и умений

Системный подход: 4, 196, 197, 902—910, 914, 926, 927.

Определения, формулировки: 2, 6—21, 102, 111, 112, 120, 155, 157, 161, 167, 197, 198, 214, 262, 342, 343, 398—400, 412, 419, 432; 459, 489, 517, 597, 598, 606, 677, 679, 682, 689, 755, 918, 919.

Одновременное использование знаний из различных областей: 906, 907, 915, 920, 933.

Нерешенные проблемы: 931, 935, 936, 949.

Написание алгоритмов: 20, 341, 399, 460, 461, 465, 477, 517, 600, 601, 815.

Границы применимости законов и формул: 22, 30, 257, 268, 363, 372, 421, 422, 766.

Систематизация и классификация: 23—25, 32, 159, 160, 167, 191, 339, 814, 912, 913, 927, 928, 940, 947.

Использование аналогий, перенос знаний: 65, 69—72, 81, 91, 102, 125, 351, 369, 418, 482, 560, 562, 563, 856, 941.

Предсказание: 98, 127, 130, 134, 138, 824, 828, 829, 851, 864, 895, 901.

Вывод формул: 422, 522, 535, 544, 757.  
 Формулирование выводов: 137, 146, 165, 191—193,  
 354, 371, 393, 615, 820, 836, 842.  
 Поиск проблемы: 146, 191, 391, 532, 615, 670, 817,  
 819, 827, 836, 842, 843, 865, 870, 911, 916, 917, 926, 927,  
 928, 961, 963, 966, 969, 974.  
 Задачи с лишней информацией: 915, 922, 923.  
 Межпредметные связи: 794—796, 824, 844, 849,  
 887, 892, 931, 934, 935, 938, 942.  
 Внутрипредметные связи: 167, 243, 386, 387—389,  
 550, 575, 576, 651, 652, 662, 670, 674, 675, 746, 749,  
 810, 844, 870, 906, 907, 908, 909, 920, 921.  
 \* Темы дискуссионных обсуждений: 2, 17, 22, 26—  
 28, 125, 146, 156, 231, 238, 239, 287, 356, 389, 448, 471,  
 526—530, 532, 550, 599, 659, 675, 684, 685, 692, 752,  
 753, 761, 784, 836, 852, 865, 870, 904, 905, 906, 907,  
 909, 920, 921, 932, 935, 951, 961—963.  
 Темы курсовых работ: 356, 357, 670, 786, 836, 858,  
 870, 871, 902, 903, 904, 907.

### III. Примеры задач для диагностики некоторых видов знаний и умений

Многосторонний подход: 907.  
 Системное описание: 903, 905, 907, 910, 914.  
 Систематичность: 912, 913.  
 Поиск проблемы: 911, 916, 917.  
 Ориентация в информации: 915.  
 Перенос знаний: 916.  
 Отход от установки: 351, 369.  
 Сообразительность: 924, 925.

### СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие для студентов . . . . .	3
Предисловие для преподавателей . . . . .	10
Общие вопросы . . . . .	14
Учение о строении вещества . . . . .	19
Учение о направлении химических процессов . . . . .	41
Учение о скорости химических процессов . . . . .	119
Учение о периодическом изменении свойств элементов и их соединений . . . . .	148
Вопросы и задачи различного типа . . . . .	160
Литература . . . . .	177
Соотношения между некоторыми единицами различных систем . . . . .	179
Указатель типа задач . . . . .	180

Олег Серафимович Зайцев

ПОЗНАВАТЕЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ  
ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

Заведующая редакцией *Н. М. Глазкова*  
Редактор *Л. Н. Лукиных*  
Художественный редактор *М. Ф. Евстафиева*  
Обложка художника *Л. А. Бабаджаняна*  
Технический редактор *К. С. Чистякова*  
Корректоры *Л. А. Айдарбекова, Г. В. Зотова*

Тематический план 1982 г. № 140  
ИБ № 1384

Сдано в набор 20.08.81      Подписано к  
гечати 03.12.81      Формат 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>      Бумага  
тип. № 3. Гарнитура литературная. Высокая  
печать. Усл. печ. л. 9,66      Уч.-изд. л. 8,83  
Зак. 208. Тираж 20 000 экз. Цена 45 коп.  
Изд. № 1790

Ордена «Знак Почета» издательство  
Московского университета.  
103009, Москва, ул. Герцена, 5/7.  
Типография ордена «Знак Почета»  
изд-ва МГУ.  
Москва, Ленинские горы

# **БЕСПЛАТНЫЕ УЧЕБНИКИ ВРЕМЕН СССР**

**БОЛЬШАЯ БИБЛИОТЕКА  
НА САЙТЕ  
«СОВЕТСКОЕ ВРЕМЯ»**

SOVIETIME.RU

**СКАЧАТЬ**