



Л. Ф. Подобед, Е. П. Лобанова, Н. В. Богданова

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ





Учреждение образования
«Международный государственный
экологический институт имени А. Д. Сахарова»
Белорусского государственного университета

Л. Ф. Подобед, Е. П. Лобанова, Н. В. Богданова

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Минск
ИВЦ Минфина
2022

УДК 546(076.1)
ББК 24.1я73
П44

Рекомендовано научно-методическим советом
МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ

Рецензенты: кандидат химических наук, старший научный сотрудник группы оптических поляризаторов ИФОХ НАН Беларуси *Л. Н. Филиппович*; кандидат химических наук, доцент *А. Г. Сыса*

Подобед, Л. Ф.

П44 Сборник задач по общей и неорганической химии / Л. Ф. Подобед, Е. П. Лобанова, Н. В. Богданова. – Минск : ИВЦ Минфина, 2022. – 156 с.
ISBN 978-985-880-251-6

В сборник включены краткие теоретические сведения основ химических законов. Предлагаются решения типовых задач и наборы задач по каждому разделу для самостоятельного решения, приложения. Включена рекомендуемая литература по изучаемым темам в соответствии с учебной дисциплиной «Общая и неорганическая химия», что облегчит усвоение изучаемых тем в соответствии с учебной программой и тематическим планом по данному курсу.

Предназначается студентам факультетов экологической медицины и мониторинга окружающей среды.

УДК 546(076.1)
ББК 24.1я73

ISBN 978-985-880-251-6 © Подобед Л. Ф., Лобанова Е. П., Богданова Н. В., 2022
© МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ, 2022

Раздел 1. Основные химические законы

1.1. Закон эквивалентов

В основе объемного анализа лежит закон эквивалентов, открытый в 1792 г. И. Рихтером: **элементы всегда взаимодействуют между собой в определенных массовых количествах, соответствующих их эквивалентам, или вещества реагируют и образуются в эквивалентных количествах.**

Например, для реакции $aA + vB \rightarrow cC + dD$ будут справедливы равенства:

$$n_{\text{э}}(A) = n_{\text{э}}(B) = n_{\text{э}}(C) = n_{\text{э}}(D) \text{ или}$$
$$\frac{m(A)}{M_{\text{э}}(A)} = \frac{m(B)}{M_{\text{э}}(B)} = \frac{m(C)}{M_{\text{э}}(C)} = \frac{m(D)}{M_{\text{э}}(D)}.$$

Если вещества А и В газообразные, то закон эквивалентов принимает вид:

$$\frac{V(A)}{V_{\text{э}}(A)} = \frac{V(B)}{V_{\text{э}}(B)} = \frac{V(C)}{V_{\text{э}}(C)} = \frac{V(D)}{V_{\text{э}}(D)}.$$

Закон эквивалентов для реагирующих веществ, находящихся в растворе:

$$C_{\text{э}}(A) \cdot V_{p-pa}(A) = C_{\text{э}}(B) \cdot V_{p-pa}(B),$$

где $C_{\text{э}} = \frac{n(i)}{V_{p-pa}(i)}$ – молярная концентрация эквивалента i вещества, равная отношению количества вещества эквивалента $n_{\text{э}}(i)$ к объему раствора вещества $V_{p-pa}(i)$.

1.2. Химический эквивалент, число эквивалентности

Химический эквивалент Э (В) (по рекомендациям ИЮПАК) – реальная или условная частица вещества, равная:

- а) в кислотно-основной реакции химически равноценна одному иону H^+ ;
- б) в окислительно-восстановительной реакции – одному электрону;
- в) одной единице заряда в данной реакции обмена;
- г) количеству моновалентных лигандов, участвующих в реакции образования комплекса:

$$\mathcal{E}(B) = \frac{1}{z(B)} \cdot B,$$

где B – формульная единица вещества,

$z(B)$ – эквивалентное число, показывающее какое число эквивалентов вещества B условно содержится в данной формульной единице этого вещества.

Реальная частица – это атом (Cu, Na, C),

молекула (N₂, HCl, KOH, Al₂(SO₄)₃, CO₂),

анионы (OH⁻, SO₄²⁻),

катионы (Cu²⁺, K⁺),

радикалы (-NO₂, C₂H₅⁻),

условные молекулы кристаллических веществ и полимеров, любые другие частицы вещества.

Число эквивалентности z^* – число ионов H⁺ в кислотно-основной реакции или число электронов в окислительно-восстановительной реакции, которое химически равноценно одной частице вещества X (табл. 1).

Эквивалентное число z всегда больше или равно единице и является безразмерной величиной. При $z = 1$ эквивалент соответствует формульной единице вещества.

Фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}$ – число, которое показывает, какая доля реальной частицы X эквивалентна одному иону H⁺ в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции:

$$f_{\text{экв}} = \frac{1}{z(B)}.$$

Использование фактора эквивалентности как дробной величины менее удобно.

Таблица 1

Расчет эквивалентного числа z вещества

Частица	Эквивалентное число z	Пример
Элемент	$z(\text{Э}) = \text{В}(\text{Э})$, где $\text{В}(\text{Э})$ – валентность элемента	$z(\text{S})_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 6$; $z(\text{C})_{\text{CO}_2} = 4$
Простое вещество	$z(\text{в-ва}) = n(\text{Э}) \cdot \text{В}(\text{Э})$, где $n(\text{Э})$ – число атомов элемента; $\text{В}(\text{Э})$ – валентность элемента	$z(\text{O}_2) = 2 \cdot 2 = 4$; $z(\text{Cl}_2) = 2 \cdot 1 = 2$
Оксид	$z(\text{Э}_2\text{O}_x) = n(\text{Э}) \cdot \text{В}(\text{Э})$, где $n(\text{Э})$ – число атомов элемента; $\text{В}(\text{Э})$ – валентность элемента	$z(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 1 = 2$; $z(\text{SO}_2) = 1 \cdot 4 = 4$; $z(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2 \cdot 3 = 6$
Кислота	$z(\text{к-ты}) = n(\text{H}^+)$, где $n(\text{H}^+)$ – число отданных в ходе реакции ионов H^+ (основность кислоты)	$z(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ – основность равна 1; $z(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ – основность равна 2
Основание	$z(\text{осн-я}) = n(\text{OH}^-)$, где $n(\text{OH}^-)$ – число отданных в ходе реакции гидроксид ионов OH^- (кислотность основания)	$z(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1$ – кислотность равна 1; $z(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 2$ – кислотность равна 2
Соль	$z(\text{соли}) = n(\text{Me}) \cdot \text{В}(\text{Me}) = n(\text{A}) \cdot \text{В}(\text{A})$, где $n(\text{Me})$, $\text{В}(\text{Me})$ – число атомов металла и его валентность; $n(\text{A})$, $\text{В}(\text{A})$ – число кислотных остатков и их валентность	$z(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 1 = 1 \cdot 2 = 2$; $z(\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3) = 2 \cdot 3 = 3 \cdot 2 = 6$
Частица в ОВР	$z(\text{частицы}) = n_e$, где n_e – число электронов, участвующих в процессе, <u>на одну формульную единицу</u>	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $z(\text{SO}_4^{2-}) = 2$, $z(\text{H}^+) = 1$ $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$ $z(\text{Cl}^-) = 1$, $z(\text{Cl}_2) = 2$
Ион	$z(\text{иона}) = n$, где n – заряд иона	$z(\text{SO}_4^{2-}) = 2$, $z(\text{Cl}^-) = 1$

В обменных реакциях, например, в реакции нейтрализации угольной кислоты, эквивалентное число (эквивалент) кислоты меняется в зависимости от полноты протекания реакции:



Эквивалентное число $z(H_2CO_3) = n(H^+) = 2$, так как в реакции участвуют два иона H^+ угольной кислоты, и эквивалентом H_2CO_3 будет являться условная частица $1/2H_2CO_3$, $f_{\text{эkv.}}(H_2CO_3) = 1/2 H_2CO_3$.

$$z(NaOH) = 1; f = 1/1 = 1; \quad M_{\text{э}H_2CO_3} = \frac{M_{H_2CO_3}}{2}; \quad M_{\text{э}NaOH} = M_{NaOH};$$

б) $H_2CO_3 + NaOH = NaHCO_3 + H_2O$ – в этой реакции замещается только один ион водорода H^+ , поэтому $Z(H_2CO_3) = 1$, а эквивалентом кислоты является частица H_2CO_3 ($f_{\text{эkv.}}(H_2CO_3) = 1 H_2CO_3$).

$$z(NaOH) = 1; f = 1/1 = 1; \quad z(H_2CO_3) = 1; f = 1/1 = 1;$$

$$M_{\text{э}H_2CO_3} = \frac{M_{H_2CO_3}}{1} = M_{H_2CO_3}; \quad M_{\text{э}NaOH} = M_{NaOH}.$$



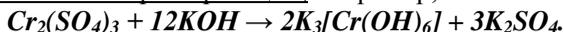
$$z(NaOH) = 1; f = 1/1 = 1;$$

$$z(NaHCO_3)^* = 1; f = 1/1 = 1; \quad z^* = 1; f = 1/1 = 1;$$

$$M_{\text{э}NaHCO_3} = M_{NaHCO_3}; \quad M_{\text{э}NaOH} = M_{NaOH}.$$

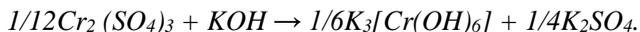
Эквивалентное число (эквивалент) элемента также может меняться в зависимости от вида соединения, в состав которого он входит и равно валентности. Например, в оксиде Cr_2O_3 эквивалентное число хрома $z(Cr) = 3$ и, следовательно, $f_{\text{эkv.}}(Cr) = 1/3$, а в хромовой кислоте H_2CrO_4 эквивалентное число хрома $z(Cr) = 6$, а $f_{\text{эkv.}}(Cr) = 1/6$.

В обменных реакциях эквивалентное число (эквивалент) определяется стехиометрией реакции, например,



На одну формульную единицу $Cr_2(SO_4)_3$ затрачивается 12 формульных единиц KOH . Следовательно, эквивалентное число $z(Cr_2(SO_4)_3) = 12$, а $z(KOH) = 1$. Эквивалентом $Cr_2(SO_4)_3$ будет являться условная частица $1/12 Cr_2(SO_4)_3$, а $\text{Э}(KOH) = 1KOH$.

Для установления значений эквивалентных чисел $z(B)$ по уравнениям реакций обмена достаточно найти наименьшее общее кратное всех стехио – метрических коэффициентов в уравнении реакции и разделить их на него. В рассматриваемом выше уравнении наименьшее общее кратное равно 12:



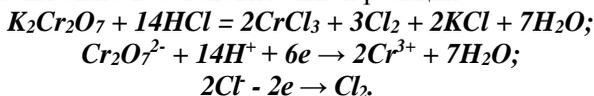
Для данной реакции эквивалентные числа равны:

$$z(Cr_2(SO_4)_3) = 12, \quad z(KOH) = 1,$$

$$z(K_3[Cr(OH)_6]) = 6, \text{ а } z(K_2SO_4) = 4.$$

В окислительно-восстановительных реакциях эквивалентные числа окислителя и восстановителя определяются числом электронов, которое принимает одна формульная единица окислителя или отдает одна формульная единица восстановителя.

Для окислительно-восстановительной реакции



Эквивалентные числа определяют по числу электронов, участвующих в соответствующих полуреакциях, в расчете на одну формульную единицу $Cr_2O_7^{2-}$, Cr^{3+} , Cl^- , Cl_2 , то есть $z(Cr_2O_7^{2-}) = 6$, $z(Cr^{3+}) = 3$, $z(Cl^-) = 1$, $z(Cl_2) = 2$. Соответственно, эквивалентные числа веществ также будут равны:

$$z(K_2Cr_2O_7) = 6, \quad z(CrCl_3) = 3, \quad z(HCl) = 1.$$

Эквивалент, как частица, может быть охарактеризован определенным количеством вещества $n_3(B)$, молярной массой $M_3(B)$, молярным объемом $V_3(B)$.

1.3. Химическое количество вещества эквивалента

Химическое количество вещества эквивалента (n_3) – это величина, пропорциональная отношению числа эквивалентов вещества (N_3) к числу Авогадро (N_A), равному $6,02 \cdot 10^{23}$ формульных единиц: $n_3 = N_3 / N_A$, [моль] (по аналогии с количеством вещества: $n = N / N_A$, [моль]).

Так как в одной формульной единице (атоме, молекуле, радикале и т. д.) содержится $z(B)$ эквивалентов вещества, то число химических эквивалентов вещества N_3 равно произведению $z(B)$ на $N_{ф.е.}$: $N_3 = z(B) \times N_{ф.е.}$ и, соответственно, $n_3 = z(B) \times n$, [моль].

Таким образом, моль эквивалентов вещества – это количество вещества, содержащего $6,02 \cdot 10^{23}$ эквивалентов.

1.4. Молярная масса химического эквивалента вещества

Молярной массой химического эквивалента вещества ($M_3(B)$) называется масса одного моль эквивалента вещества B , равная отношению массы вещества ($m(B)$) к количеству вещества химического эквивалента ($n_{экв}(B)$), выраженная в г/моль или кг/моль:

$$M_3(B) = m(B) / n_3(B).$$

Взаимосвязь между молярной массой вещества $M(B)$ и молярной массой его эквивалента $M_3(B)$ выражается соотношением

$$M_3(B) = M(B) / z(B),$$

то есть молярная масса эквивалента вещества всегда в z раз меньше молярной массы этого вещества.

Например, $M_3(KOH) = M(KOH) / z(KOH)$, где $z(KOH) = n(OH) = 1$, следовательно, $M_3(KOH) = 56/1 = 56 \text{ г/моль}$.

Молярную массу эквивалента сложного вещества можно представить, как сумму молярных масс эквивалентов образующих его составных частей.

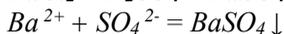
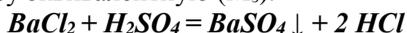
Например, $M_3(\text{оксида}) = M_3(\text{элемента}) + M_3(\text{кислорода})$;

$M_3(\text{кислоты}) = M_3(H^+) + M_3(\text{кислотного остатка})$;

$M_3(\text{основания}) = M_3(\text{металла}) + M_3(OH^-)$;

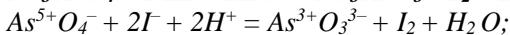
$M_3(\text{соли}) = M_3(\text{металла}) + M_3(\text{кислотного остатка})$.

Если применяют **метод осаждения**, молекулярную массу делят на число зарядов иона, участвующего в образовании осадка и получают массу эквивалентную (M_3).



$$M_{3BaCl_2} = \frac{M_{BaCl_2}}{2}; M_{3H_2SO_4} = \frac{M_{H_2SO_4}}{2}.$$

В случае **методов окисления-восстановления** величина эквивалента окислителя равна молекулярной (ионной) массе окислителя, деленной на число приобретенных электронов. Эквивалент восстановителя равен молекулярной (ионной) массе восстановителя, деленной на число отданных электронов.



$$M_{3Na_3AsO_4} = \frac{M_{Na_3AsO_4}}{5-3} = \frac{M_{Na_3AsO_4}}{2}; M_{3KI} = \frac{M_{KI}}{1}.$$

1.5. Молярным объемом эквивалента газообразного вещества

Молярным объемом эквивалента газообразного вещества, $V_3(B)$ называется объем одного моль эквивалента газообразного вещества, равный отношению объема данного газообразного вещества ($V_{газ}$) к количеству вещества химического эквивалента газообразного вещества:

$$V_3(\text{газа}) = V_{газ} / n_3, \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Учитывая, что для газов, принимаемых условно за идеальные $n = V / V_M$, где $V_M = 22,414 \text{ дм}^3/\text{моль}$ – объем одного моль любого газа

при нормальных условиях (н. у.)*, тогда $V_3(\text{газа}) = V_M / z(B)$
 $V_3(\text{газа}) = 22,414 / z(B), \text{ дм}^3/\text{моль}$.

Нельзя путать со стандартными условиями!

1.6. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Выразите в молях: а) $6,02 \cdot 10^{21}$ молекул CO_2 ; б) $1,20 \cdot 10^{24}$ атомов кислорода; в) $2,00 \cdot 10^{23}$ молекул воды. Чему равна мольная (молярная) масса указанных веществ?

Решение. Моль – это количество вещества, в котором содержится число частиц любого определенного сорта, равное постоянной Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$). Тогда:

а) $6,02 \cdot 10^{21}$, то есть 0,01 моль; б) $1,20 \cdot 10^{24}$, то есть 2 моль; в) $2,00 \cdot 10^{23}$ м, то есть 1/3 моль.

Так как молекулярные массы CO_2 и H_2O и атомная масса кислорода равны 44; 18 и 16 а. е. м. соответственно, то их мольные (молярные) массы равны: а) 44 г/моль; б) 18 г/моль; в) 16 г/моль.

Ответ: а) 44 г/моль; б) 18 г/моль; в) 16 г/моль.

Пример 2. Определите эквивалент (\mathcal{E}) и эквивалентную массу $M_{\mathcal{E}}(X)$ азота, серы и хлора в соединениях NH_3 , H_2S и HCl .

Решение. Масса вещества и количество вещества – понятия неидентичные. Масса выражается в килограммах (граммах), а количество вещества – в молях.

В данных соединениях с 1 моль атомов водорода соединяется 1/3 моль азота, 1/2 моль серы и 1 моль хлора. Отсюда $\mathcal{E}(N) = 1/3$ моль, $\mathcal{E}(S) = 1/2$ моль, $\mathcal{E}(Cl) = 1$ моль. Исходя из мольных масс этих элементов определяем их эквивалентные массы:

$$M_{\mathcal{E}}(N) = 1/3 \cdot 14 = 4,67 \text{ г/моль}; M_{\mathcal{E}}(S) = 1/2 \cdot 32 = 16 \text{ г/моль}; \\ M_{\mathcal{E}}(Cl) = 1 \cdot 35,45 = 35,45 \text{ г/моль}.$$

Ответ: $M_{\mathcal{E}}(N) = 4,67 \text{ г/моль}$; $M_{\mathcal{E}}(S) = 16 \text{ г/моль}$;
 $M_{\mathcal{E}}(Cl) = 35,45 \text{ г/моль}$.

Пример 3. Определите молярные массы эквивалентов H_2SO_4 в следующих реакциях:

а) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} = \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

*Нормальные условия (н. у.) – термодинамическая температура $T = 273,15 \text{ К}$, атмосферное давление $p = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (1 атм, 760 мм рт. ст.).

Решение: Значение эквивалента вещества зависит от того, в какой именно реакции оно участвует. В реакции а) 1 моль H_2SO_4 взаимодействует с 2 моль KOH , а эквивалент H_2SO_4 с 2 эквивалентами KOH . Молярная масса эквивалента KOH равна его молекулярной массе, следовательно, молярная масса эквивалента H_2SO_4 равна половине ее молекулярной массы: $M_{\text{экв}}=98/2=49 \text{ г/моль}$

В реакции б) 1 моль H_2SO_4 взаимодействует с 1 моль KOH , а эквивалент H_2SO_4 с 1 эквивалентами KOH . Молярная масса эквивалента KOH равна его молекулярной массе, следовательно, молярная масса эквивалента H_2SO_4 равна ее молекулярной массе: $M_{\text{экв}}=98/1=98 \text{ г/моль}$

Ответ: а) $M_{\text{экв}}=49 \text{ г/моль}$; б) $M_{\text{экв}}=98 \text{ г/моль}$.

Пример 4. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла, если при соединении 7,2 г металла с хлором было получено 28,2 г соли. Молярная масса эквивалента хлора равна 35,45 г/моль.

Решение: Согласно закону эквивалентов:

$$n_3(\text{Me}) = n_3(\text{MeCl}), \quad m(\text{Me})/M_3(\text{Me}) = m(\text{MeCl})/M_3(\text{MeCl})$$

Обозначим молярную массу эквивалента металла через x , тогда

$$7,2/x = 28,2/x + 35,45.$$

Решая уравнение, находим, что $x = 12,15 \text{ г/моль}$.

Ответ: $M_{\text{экв}}(\text{Me}) = 12,15 \text{ г/моль}$.

Пример 5. Рассчитайте молярную массу эквивалента кислоты (**K**), если на нейтрализацию 9 г ее израсходовано 8 г гидроксида натрия (**O**).

Решение: Молярная масса эквивалента гидроксида натрия равна его молекулярной массе $M_{\text{экв}} = 40 \text{ г/моль}$.

Вещества взаимодействуют между собой в массах, пропорциональных их молярным массам эквивалента:

$$n_3(\text{K}) = n_3(\text{O}), \quad \frac{m_{\text{K}}}{m_{\text{O}}} = \frac{M_{\text{эквK}}}{M_{\text{эквO}}}.$$

Обозначим молярную массу эквивалента кислоты – x , тогда

$$\frac{9}{8} = \frac{x}{40}, \quad x = 45 \text{ г/моль}.$$

Ответ: $M_{\text{экв}}(\text{K}) = 45 \text{ г/моль}$.

Пример 6. В какой массе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ содержится столько же эквивалентных масс, сколько в 312 г $\text{Al}(\text{OH})_3$?

Решение. Молярная масса эквивалента $\text{Al}(\text{OH})_3$ равна 1/3 его молярной массы, т.е. $78/3 = 26 \text{ г/моль}$. Следовательно, в 312 г $\text{Al}(\text{OH})_3$ содержится $312/26 = 12$ эквивалентов. Молярная масса эквивалента $\text{Ca}(\text{OH})_2$ равна 1/2 его молярной массы, т.е. 37 г/моль .

Отсюда 12 эквивалентов составляют: $37 \text{ г/моль} \cdot 12 \text{ моль} = 444 \text{ г}$.

Ответ: $m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 444 \text{ г}$

1.7. Задания для самостоятельного решения

1. Найдите эквивалентную массу металла, если 1,5 г его реагируют с 1 г кислорода?

2. Для растворения 8,4 г некоторого металла потребовалось 7,35 г серной кислоты. Определите эквивалентную массу металла и объем выделившегося водорода.

3. 4 г NaOH прореагировало с 4,9 г фосфорной кислоты. Найдите эквивалентную массу фосфорной кислоты и составьте уравнение реакции ее взаимодействия с NaOH.

4. Найдите эквивалентную массу металла, если при разложении 17,7 г его иодида образовалось 1,12 дм³ паров иода (при н. у.).

5. Найдите эквивалентную массу металла, если 10 г его реагирует с 2,8 дм³ фтора

6. Вычислить атомную массу двухвалентного металла и определить его, если 4,17 г Me окисляется полностью 0,34 дм³ кислорода (н. у.).

7. На нейтрализацию 2,45 г кислоты пошло 2 г едкого натра. Определить эквивалентную массу кислоты.

8. 1 г некоторого металла соединяется с 1,78 г серы и 8,89 г брома. Вычислите эквивалентные массы брома и металла, если известно, что эквивалентная масса серы составляет 16 г/моль.

9. Алюминий массой 0,376 г взаимодействуют с кислотой и вытесняет 0,648 дм³ (н.у.) водорода. Определить эквивалентный объем водорода, если $M_3(\text{Al}) = 8,99 \text{ г/моль}$.

10. Определить эквивалентные массы металла и серы, если 3,24 г металла образует 3,84 г оксида и 3,74 г сульфида.

11. Определить массу эквивалентную металла, если из 7,1 г его оксида получают 15,1 г сульфата этого металла.

12. Рассчитайте эквивалентную массу металла, зная, что его сульфид содержит 52 % металла, а эквивалентная масса серы равна 16 г/моль.

13. Одно и то же количество металла соединяется с 0,2 г кислорода и с 3,173 г одного из галогенов. Определите эквивалент галогена.

14. При разложении 0,4638 г оксида металла получено 0,4316 г металла. Определите эквивалентную массу металла.

15. Сколько литров водорода (условия нормальные) потребуется для восстановления 112 г оксида металла, содержащего 71,43 % металла? Каковы эквивалентная масса и эквивалент металла?

16. 1 г двухвалентного металла вытесняет из кислоты при нормальных условиях 0,921 см³ водорода. Определите, с каким металлом вступает в реакцию кислота.

17. Известно, что 0,432 г металла образуют 0,574 г хлорида. Вычислите эквивалентную массу металла, приняв эквивалентную массу хлора равной 35,5 г/моль.

18. При восстановлении водородом 10,17 г оксида двухвалентного металла образовалось 2,25 г воды, эквивалентная масса которой 9 г/моль. Вычислите эквивалентные массы металла и его оксида.

19. Некоторое количество металла, эквивалентная масса которого равна 27,9 г/моль, вытесняет из кислоты 700 см³ водорода, измеренного при нормальных условиях. Определите массу металла.

20. Один оксид марганца содержит 22,56 % кислорода, а другой – 50,50 %. Вычислите эквивалентные массы марганца в этих оксидах и составьте их формулы.

21. Вещество содержит 39,0 % серы, эквивалентная масса которой 16, и мышьяк. Вычислите эквивалентную массу и валентность мышьяка. Составьте формулу этого вещества.

22. На нейтрализацию 0,943 г фосфористой кислоты H₃PO₃ израсходовано 1,291 г КОН. Вычислите эквивалентную массу кислоты и ее основность.

23. При сгорании серы в кислороде образовалось 12,8 г оксида серы(IV). Сколько эквивалентных масс кислорода потребуется на эту реакцию? Чему равны эквивалентные массы серы и ее оксида?

24. При взаимодействии 3,24 г трехвалентного металла с кислотой выделяется 4,03 дм³ водорода, измеренного при нормальных условиях. Вычислите эквивалентную массу и определите, с каким металлом реагировала кислота.

25. На нейтрализацию 1 г основания израсходовано 2,14 г соляной кислоты. Вычислите эквивалентную массу основания.

26. Оксид трехвалентного элемента содержит 31,58 % кислорода. Вычислите эквивалентную и атомную массы элемента. Составьте уравнение реакции образования этого оксида.

27. В какой массе NaOH содержится столько же эквивалентов, сколько в 140 г КОН?

28. Чему равен при н. у. эквивалентный объем водорода? Вычислите эквивалентную массу металла, если на восстановление 1,017 г его оксида израсходовалось 0,28 дм³ водорода (н. у.).

29. Определите эквивалент металла, 7 г гидроксида которого образуют 20,75 г йодида.

30. Эквивалент двухвалентного элемента равен 12. Вычислите массовую долю (в %) кислорода в оксиде элемента.

Раздел 2. Атомно-молекулярное учение

2.1. Атомная структура

Известно, что атом состоит из положительно заряженного ядра, вокруг которого постоянно движутся электроны. Электрон имеет двойственную структуру:

1) обладает волновыми свойствами (его движение напоминает волну и может быть описано определенной амплитудой, длиной волны, частотой колебания и т. д.);

2) обладает свойствами частицы (имеет определенную массу покоя).

Поэтому нельзя говорить о какой-то определенной траектории движения электрона в данной точке пространства. Следовательно, под **электронной орбитой** следует понимать не определенную линию перемещения электрона, а некоторую часть пространства вокруг ядра, в пределах которого вероятность пребывания электрона наибольшая. Электрон постоянно движется с очень большой скоростью. Вероятность, с которой можно обнаружить электрон в какой-либо точке, называется **электронной плотностью в** этой точке. Область пространства, в пределах которой вероятность нахождения электрона составляет около 90 %, называется **электронным облаком**. Следует иметь в виду, что электронное облако не имеет строго очерченных границ и даже на большом расстоянии от ядра еще существует вероятность его пребывания (электрон как бы размазан по всему объему атома)

О различных способах движения электрона говорят, как о различных орбиталях, которым отвечают определенная форма (сфера, объемная восьмерка, многолопастная) и размер электронного облака.

Каждому способу движения отвечает определенное значение энергии. Каждому значению энергии – атомная орбиталь. Каждой орбитали – форма и размер электронного облака. Следовательно, для описания состояния электрона в атоме следует избрать энергетическую характеристику.

Группы орбиталей, для которых значения энергии близки и, которые образуют общий электронный слой, относят к одному **энергетическому уровню**.

Установлено, что энергия электрона в атоме принимает не любые значения, а строго определенные. Это свойство энергии электрона в атоме принимает не любые значения, а строго определенные. Это свойство энергии называется «квантование» (порция – «квант»). Возможные значения энергии электронов характеризуются с помощью специального кода – четырех квантовых чисел:

$$E = h\nu - \text{квант.}$$

2.2. Квантовые числа

Квантовые числа - параметры, с помощью которых можно описать состояние электрона в атоме. Каждое квантовое число отвечает за одну из составляющих энергии. Общая энергия характеризуется полным набором квантовых чисел.

У любых двух электронов в одном атоме набор всех четырех квантовых чисел не может быть одинаковым – принцип Паули.

2.2.1. Главное квантовое число (ГКЧ) – n

ГКЧ характеризует величину энергии электрона и принимает положительные целочисленные числа 1,2,3,4. Указывает на номер энергетического уровня, то есть период, чем меньше n , тем ниже энергия электрона, находящегося на орбитали и наоборот. Группу орбиталей, для которой значение энергии оказываются близкими, относят к одному энергетическому уровню. Первый уровень обладает наименьшей энергией. Помимо энергии электрона ГКЧ определяет размеры электронного облака: чем выше значение ГКЧ, тем больше размеры облака.

2.2.2. Орбитальное квантовое число – ℓ

Второе квантовое число ℓ описывает форму электронного облака. При данном главном квантовом числе n орбитальное квантовое число может принимать значение от 0 до $(n-1)$: $\ell = n - 1$

Формы орбиталей – O - s , ∞ - p ,  - d . Орбитальное число отображает энергию электрона на подуровне. Одному энергетическому уровню могут принадлежать несколько орбиталей с близкими значениями энергий. Чем больше значение орбитального квантового числа, тем выше их энергия.

Вместо цифр часто используют буквы строчной латинского алфавита

$$\ell = 0 \Rightarrow s, \ell = 1 \Rightarrow p, \ell = 2 \Rightarrow d, \ell = 3 \Rightarrow f, \ell = 4 \Rightarrow g \text{ и т. д.}$$

Число возможных подуровней в каждом энергетическом уровне совпадает с порядковым номером электронного слоя (но не больше 4 подуровней).

$$n = 1 \quad \ell = 0 (s)$$

$$n = 2 \quad \ell = 0 (s) \quad \ell = 1 (p)$$

$$n = 3 \quad \ell = 0 (s) \quad \ell = 1 (p) \quad \ell = 2 (d)$$

$$n = 4 \quad \ell = 0 (s) \quad \ell = 1 (p) \quad \ell = 2 (d) \quad \ell = 3 (f)$$

В пределах одного уровня, чем меньше значение ℓ , тем ниже энергия соответствующего подуровня. Значение энергии возрастает от s до f : $E_s < E_p < E_d < E_f$

Таким образом, значение ℓ указывает номер энергетического подуровня и характеризует форму атомных орбиталей, относящихся к этому подуровню. Электроны, имеющие одно и то же значение орбитального квантового числа ℓ , могут находиться на $(2\ell + 1)$ орбиталях. Например, электроны с $\ell = 3$ могут занимать $(2 \cdot 3 + 1) = 7$ орбиталей.

2.2.3. Магнитное квантовое число – m_l

Третье квантовое число определяет ориентацию орбиталей в пространстве, оно определяет также число орбиталей в одном и том же электронном слое: принимает значение $\pm (2\ell + 1)$. Например, для p – орбиталей ($\ell = 1$), $m_l = -1; 0; +1$. Т.о., p – орбиталь ориентирована в трех направлениях.

Орбитали с различными магнитными, но с одинаковыми квантовыми и орбитальными квантовыми числами характеризуются одной и той же энергией. Магнитное квантовое число есть вектор, следовательно, ему соответствует не только определенное числовое значение, но и направление, что выражается в знаках (+) и (-).

2.2.4. Спиновое квантовое число – m_s

Характеризует спин электрона, направление его движения вокруг собственной оси. На одной орбитали могут находиться электроны с заданными значениями n, ℓ, m , но отличаться значением спина ($m_s = +1/2; -1/2$).

2.3. Электронная конфигурация элемента

Порядок заполнения орбиталей электронами определяется несколькими принципами:

Правило Хунда: для электронов одного подуровня сумма спиновых чисел должна быть максимальной. Заполнение свободных орбиталей начинается одиночными электронами с параллельными спинами и лишь потом электронами с антипараллельными спинами. Причина – электростатическое отталкивание.

Принцип Паули: на любой орбитали может быть не больше двух электронов и то лишь в том случае, если у них противоположные спины, или в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел. Два электрона, находящиеся на одной ор-

битали отличающиеся, таким образом, значением спина, называются спаренными. Спины одного направления называются параллельными, а противоположных направлений – антипараллельными.

Число электронов на данном энергетическом уровне определяется формулой: $N=2n^2$, где n – значение главного квантового числа.

Принцип наименьшей энергии (правило Клечковского): электрон в атоме занимает такое положение, чтобы его энергия была минимальной, и заполнение происходило таким образом, чтобы $\sum(n+\ell) = \min$.

Низшие по энергии орбитали всегда заполняются первыми.

Сначала заполняем уровень с минимально возможным значением главного квантового числа n . Заполнение происходит, начиная с первого уровня. Таким образом, следующий уровень заполняется только после заполнения предыдущего.

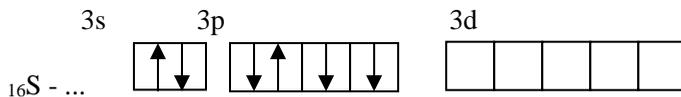
Например: для $3d$ ($\ell=2$), $(3+2) = 5$, для $4s$ ($\ell=0$), $(4+0) = 4$. Поэтому заполняется вначале $4s$, а затем $3d$.

2.4. Примеры решения типовых задач

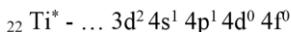
Пример 1. Напишите электронную формулу атома серы. К какому электронному семейству относится сера? Укажите валентные электроны, распределите их по энергетическим ячейкам в нормальном и возбужденных состояниях.

Решение. У атома серы порядковый номер 16 в таблице Д. И. Менделеева, поэтому – 16 электронов и последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней совпадает с электронной формулой (что характерно для элементов с порядковыми номерами от 1 до 20): ${}_{16}\text{S} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

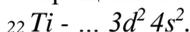
Последним заполняется p -подуровень, поэтому сера принадлежит к p -электронному семейству; содержит 6 валентных электронов – $3s^2 3p^4$. Представим схему размещения валентных электронов в квантовых (энергетических) ячейках:



Валентность серы в нормальном состоянии равна 2, например, в соединениях H_2S , Na_2S , CaS .



Сокращенная электронная формула атома титана:



Электронные аналоги титана:



Ответ: ${}_{22}\text{Ti}^{2+} - \dots 3d^2 4s^0$; ${}_{22}\text{Ti}^{4+} - \dots 3d^0 4s^0$.

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

Решение. Электронную формулу $1s^2 2s^2 2p^1$ имеет атом бора. Значения квантовых чисел для электронов атома бора надо определять с учетом *принципа Паули, согласно которому в атоме не может быть даже двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми.*

1-й энергетический уровень атома бора содержит два электрона в s -состоянии. Эти электроны характеризуются следующим набором квантовых чисел: $1, 0, 0, \pm 1/2$.

Электроны в s -состоянии второго энергетического уровня имеют значения квантовых чисел: $2, 0, 0, \pm 1/2$.

Электроны в p -состоянии второго энергетического уровня имеют значения квантовых чисел: $2, 1, -1, + 1/2$.

Пример 4. Рассчитайте число протонов и нейтронов в ядре атома технеция (изотоп с атомной массой 99).

Решение. Относительная атомная масса равна сумме масс протонов Z и нейтронов N . Число протонов в ядре Z определяет положительный заряд ядра, который численно равен порядковому номеру, то есть 43.

$$A = Z + N$$

Отсюда: $Z = 43$ протона, а $N = 99 - 43 = 56$ нейтронов.

Ответ: $Z = 43$ протона, а $N = 56$ нейтронов

Пример 5. Опишите химические свойства элемента с порядковым номером 14 по его положению в периодической системе.

Решение. Элемент с порядковым номером 14 находится в III периоде, IV группе. Это кремний. Электронная формула ${}_{14}\text{Si} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, сокращенная электронная формула $3s^2 3p^2$. Это p -элемент. Атом кремния может отдать $2e$ с p -подуровня, проявляя степень окисления $+2$ (образует

SiO), а также $2\bar{e}$ с S-подуровня, при этом кремний проявляет степень окисления +4 и образует кислотный оксид SiO_2 , которому соответствует кремниевая кислота H_2SiO_3 . Кроме того, кремний образует газообразное водородное соединение SiH_4 , где проявляет степень окисления -4 , так как большинство элементов р-электронного семейства, в том числе кремний, обладают сродством к электронам, то есть присоединяют электроны до образования устойчивой 8-электронной структуры.

2.5. Задания для самостоятельного решения

1. Напишите электронные формулы атомов элементов рения и актиния. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

2. Электронная оболочка атома элемента включает конфигурацию $4f^5$. Напишите электронную формулу элемента. В каком периоде и какой группе он находится?

Какое квантовое число определяет номер периода? Что определяет номер группы?

3. Сколько электронов находится на каждом энергетическом уровне и подуровне у атомов золота и самария?

4. На основании электронно-графических формул атомов элементов F и Cl и квантово-механических законов объясните, почему F проявляет в соединениях степень окисления -1 , а Cl от -1 до $+7$. Приведите примеры таких соединений.

5. Указать, какие из приведенных ниже электронных конфигураций не могут существовать, по какой причине:

a) $1p^3$; б) $3p^6$; в) $3s^2$; г) $2s^2$; д) $2d^5$; е) $5s^2$; ж) $2p^4$; з) $3p^7$. Напишите электронную формулу атома элемента плутония.

6. В чем заключается принцип наименьшей энергии? Как распределяются электроны на атомных орбиталях у атома калифорния?

7. Запишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами 17 и 35. К каким семействам элементов они относятся и почему? Объясните сходство и различия в их свойствах

8. Электронная структура внешних энергетических уровней элементов описываются формулами $\dots 6d^1 7s^2$ и $\dots 4f^7 5d^1 6s^2$. Составьте полные электронные формулы атомов этих элементов. Назовите их.

9. Главное квантовое число $n = 4$. Запишите значения всех остальных квантовых чисел. Укажите элемент, у которого заканчивается заполнение электронами $4d$ орбитали. Сколько электронов находится на $4s$ и $4p$ орбиталях?

10. Составьте полные электронные формулы атомов элементов осмия и гольмия. Укажите их энергетические подуровни и уровни, на которых находятся их валентные электроны. Какое максимальное число электронов находится на каждом из энергетических уровней: на подуровнях s , p , d , f ?

11. Составьте электронные формулы атомов элементов вольфрама и лютеция. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

12. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 9 и 28. Покажите распределение электронов по атомным орбиталям. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

13. Почему хром проявляет металлические свойства, а хлор неметаллические? Составьте электронные формулы элементов и дайте мотивированный ответ.

14. Какие значения могут принимать квантовые числа n , ℓ , m_ℓ , m_s , характеризующие состояние электронов в атоме? Какие значения они принимают для внешних электронов атома германия?

15. Составьте электронную формулу атома элемента цезия и осмия. На каких энергетических подуровнях находятся их валентные электроны?

16. В атоме элемента находится 5 электронных слоев и 7 внешних электронов. Какими квантовыми числами они характеризуются? Укажите этот элемент, определите номер периода, группы и возможные степени окисления в соединениях. Приведите формулы этих соединений.

17. Напишите электронные формулы атомов лантана и урана. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

18. В чем заключается правило Клечковского? Какие атомные орбитали заполняются раньше: $3d$ или $4s$; $5s$ или $4p$? Почему? Напишите электронные формулы атомов гафния и америция.

19. Какую степень окисления может проявлять сера? Составьте электронные и электронно-графические формулы серы и ее элементарного иона. К какому семейству элементов относится атом серы?

20. Какими квантовыми числами можно охарактеризовать состояние электрона в атоме? Какие значения они принимают для атома серебра и диспрозия?

21. Составьте электронные формулы атомов с порядковым номером 32 и 42, учитывая, что у последнего происходит «провал» одного $5s$ -электрона на $4d$ -подуровень. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

22. Как располагаются электроны на энергетических уровнях и подуровнях у атомов элементов у полония и менделевия?

23. Составьте электронные формулы атомов марганца и хлора. Укажите общность и различия их свойств.

24. В чем заключается принцип, или «запрет», Паули и правило Гунда? Ответ подтвердите на примере любого p - и d -элемента четвертого периода. Как распределяются электроны на атомных орбиталях у атомов лоуренсия и берклия?

25. Напишите электронные формулы калия и меди. У какого из этих веществ сильнее выражены металлические свойства?

26. Напишите формулу элемента, атом которого содержит 2 электрона на $3d$ -подуровне. В каком периоде, группе и подгруппе находится этот элемент и как он называется?

27. Напишите электронные формулы элементарных полупроводников четвертой группы периодической таблицы элементов.

28. Напишите электронные формулы атомов индия и мышьяка. На каких подуровнях расположены их валентные электроны?

29. Сколько и какие значения может принимать магнитное квантовое число m_l при орбитальном числе $\ell = 0, 1, 2, 3$? Какие элементы в периодической таблице называются d - и f -элементами? Приведите примеры.

30. В каком периоде и группе стоит элемент, имеющий три электрона на внешнем энергетическом уровне, для каждого из которых $n = 3$ и $\ell = 1$? Какие значения для них имеет магнитное квантовое число m_l ? Чему равно их суммарное спиновое число?

Раздел 3. Химическая связь и валентность

3.1. Химическая связь

Химическая связь – сила, удерживающая атомы в молекулах, ионах, радикалах, кристаллах. Валентность атома показывает число связей, образуемых данным атомом с соседними атомами.

Все взаимодействия, приводящие к объединению частиц (атомов, молекул, ионов, радикалов) в вещества делятся на химические связи и *межмолекулярные взаимодействия*.

Основной причиной, определяющей образование химической связи, является стремление системы, состоящей из отдельных атомов к понижению полной энергии.

В зависимости от характера распределения электронной плотности между взаимодействующими атомами различают три основных типа химической связи: *ковалентную, ионную и металлическую*.

Образование ковалентной связи можно рассматривать в рамках двух методов квантовой химии: метода *валентных связей* (МВС) и метода *молекулярных орбиталей* (ММО).

3.2. Метод валентных связей

В основе МВС лежат следующие положения:

- 1) ковалентная связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами;
- 2) при образовании связи происходит перекрывание электронных облаков, в результате между атомами возникает зона повышенной электронной плотности, что приводит к минимуму потенциальной энергии;
- 3) ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются электронные облака;
- 4) химическая связь направлена в сторону максимального перекрывания электронных облаков, является двуцентровой.

Из МВС вытекают основные свойства ковалентной связи.

Насыщаемость, определяемая числом неспаренных электронов в основном или возбужденном состоянии. При этом распаривание электронных облаков возможно, если:

- а) энергия, необходимая для распаривания, компенсируется энергией, выделяемой при образовании связи;
- б) имеются свободные орбитали в пределах одного и того же квантового слоя.

Следует заметить, что число ковалентных химических связей может увеличиться за счет перекрывания двухэлектронных (спаренных) облаков одного атома (донора) и свободных орбиталей другого атома (акцептора) – донорно-акцепторное взаимодействие.

Направленность определяется формой электронных облаков и способом их взаимного перекрывания.

Связь, образованная перекрыванием атомных орбиталей по линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, называется **сигма-связью (σ -связь)**. Она возникает при перекрывании s - орбиталей, s - и p - орбиталей, p_x - и p_x - орбиталей, s - и d - орбиталей, d - и d - орбиталей.

Связь, образованная перекрыванием атомных орбиталей по обе стороны линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, называется **пи-связью (π -связь)**. Она образуется при перекрывании p_y - и p_y - орбиталей или p_z - и p_z - орбиталей.

При одновременном образовании в молекулах σ - и π -связей возникают кратные – двойные и тройные связи. Характер химической связи и валентные углы между ними определяют пространственную форму молекул.

В описании формы молекул используется **теория гибридных атомных орбиталей**.

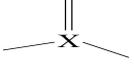
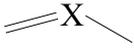
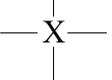
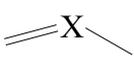
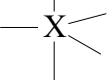
Гибридизация – это прием построения одинаковых по энергии и форме гибридных валентных орбиталей путем линейной комбинации АО, при этом достигается более эффективное перекрывание орбиталей.

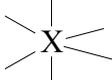
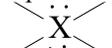
Различают sp -, sp^2 -, sp^3 -, sp^3d^1 -, sp^3d^2 -гибридизации атомных орбиталей. Тип гибридизации АО определяет величины валентных углов и пространственную конфигурацию молекул.

Таблица 2

Геометрия основных типов молекулярных структур

Число стереоактивных электронных пар, тип гибридизации	Расположение электронных пар	Число связывающих электронных пар	Число неподеленных пар	Геометрия молекулы	Примеры
2 sp -	линейное	2	0	линейная =X= линейная ≡ X—	CO ₂ , N ₂ O, HCN

3 sp^2-	треугольное равносто- роннее	3	0	плоская треугольная 	SO ₃ , BF ₃ , CH ₂ O CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ SO ₂ , NO ₂ ⁻
		2	1	изогнутая 	
4 sp^3-	тетраэдри- ческое	4	0	тетраэдриче- ская 	CH ₄ , NH ₄ ⁺ SO ₄ ²⁻ BF ₄ ⁻ NH ₃ , ClO ₃ ³⁻ , SO ₃ ²⁻ PCl ₃ H ₃ O ⁺ H ₂ O ClO ₂ ⁻
		3	1	тригональная пирамидаль- ная 	
		2	2	изогнутая 	
5 sp^3d^1-	тригональ- ное бипира- мидаль- ное	5	0	тригональная бипирами- дальная 	PCl ₅ SbCl ₅ SF ₄ TeCl ₄ ClF ₃ BrF ₃ XeF ₂ J ₃ ⁻
		4	1	«ходульная» 	
		3	2	T-образная 	
		2	3	линейная 	

6 sp^3d^2 -	октаэдрическое	6	0	октаэдрическая 	SF_6 , SiF_6^{2-} , PF_6^-
		5	1	пирамидальная квадратная 	BrF_5 , $XeOF_4$, $SbCl_5$
		4	2	плоская квадратная 	BrF_4^- , XeF_4

Полярность связи и молекул. Смещение электронной плотности к наиболее электроотрицательному атому определяет полярность связи, или степень ее ионности.

Зависимость степени ионности, выраженная в процентах, разности относительных электроотрицательностей (ОЭО) атомов представлена в табл. 3. Наличие полярных связей в молекуле определяет **полярность молекул**, численно характеризуемую значением электрического момента диполя μ , который равен векторной сумме электрических моментов диполей связей и несвязывающих орбиталей. В зависимости от расположения и симметрии отдельных связей может быть частичная или полная компенсация дипольных моментов молекул. Например, молекула CO_2 имеет симметричное линейное строение $O = C = O$, поэтому вследствие взаимной компенсации дипольных моментов связей $C = O$, молекула в целом неполярна. По этой же причине неполярны молекулы, имеющие форму плоского треугольника (BF_3), правильного тетраэдра CCl_4 . Напротив, в угловых (H_2O), пирамидальных (NH_3) молекулах компенсации дипольных моментов отдельных связей не происходит и молекулы полярны.

Метод ВС прост, нагляден и позволяет предсказать свойства многих молекул, таких как пространственная конфигурация, полярность, энергия, длина связи и др. Но метод валентных связей (ВС) не может объяснить целый ряд свойств и строение некоторых молекул: парамагнетизм молекулы O_2 ; большую прочность связей в молекулярных ионах F_2^+ и O_2^+ по сравнению с молекулами F_2 и O_2 ; меньшую прочность связи в ионе N_2^+ , чем в молекуле N_2 ; существование молекулярного иона He_2^+ и неустойчивость молекулы He_2 и т. д.

3.3. Метод молекулярных орбиталей

Более плодотворным оказался другой подход к объяснению ковалентной связи – метод молекулярных орбиталей (МО).

Основные положения метода молекулярных орбиталей:

1) вся молекула рассматривается как единое целое, состоящее из ядер и электронов бывших атомов;

2) все электроны являются общими для всех ядер, таким образом, химические связи являются многоцентровыми и простираются между ядрами всей молекулы;

3) в молекуле образуется собственная система молекулярных орбиталей, на которых находятся все электроны данной молекулы, при этом число молекулярных орбиталей равно сумме атомных орбиталей;

4) распределение электронов по орбиталям подчиняется тем же принципам, что и по АО: принцип минимума энергии, принцип Паули, правило Хунда.

Молекулярной орбитали, возникающей от сложения атомных орбиталей (АО), соответствует более низкая энергия, чем исходным орбиталям. Такая МО имеет повышенную электронную плотность в пространстве между ядрами, способствующую образованию химической связи и называется *связывающей*.

Молекулярной орбитали, образовавшейся от вычитания атомных орбиталей соответствует более высокая энергия, чем атомной орбитали. Электронная плотность в этом случае сконцентрирована за ядрами атомов, а между ними равна нулю. Подобные МО энергетически менее выгодны, чем исходные АО, они приводят к ослаблению химической связи и называются *разрыхляющими*.

Электроны, занимающие связывающие и разрыхляющие орбитали, называются соответственно связывающими (св) и разрыхляющими (разр).

По аналогии с атомными *s*-, *p*-, *d*-орбиталями молекулярные орбитали обозначаются греческими буквами σ , π , δ , ϕ .

По возрастанию энергии МО орбитали двухатомных молекул первого периода и начала второго периода (до N₂) можно расположить в следующем порядке:

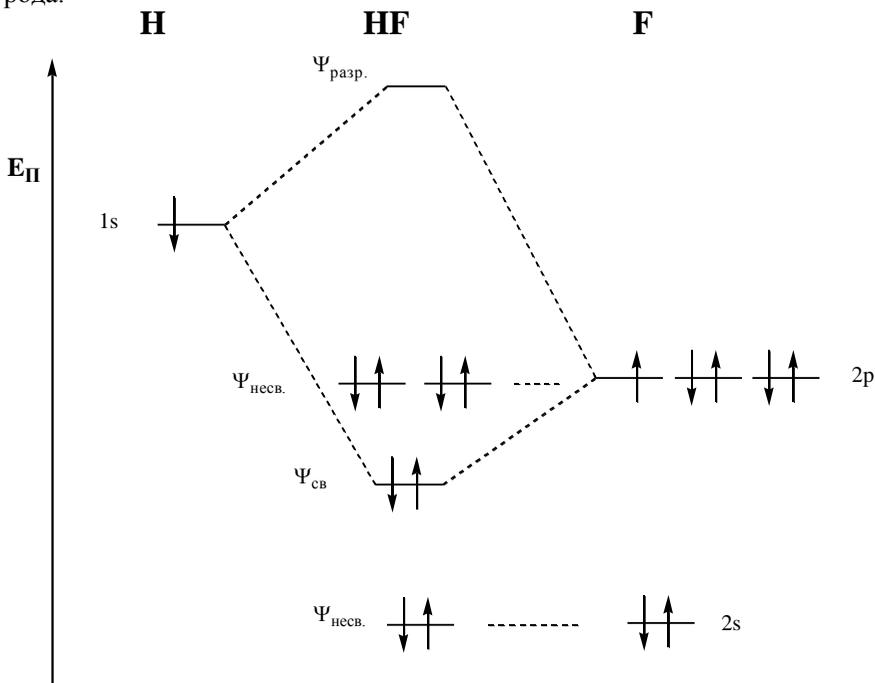
$$\sigma^{св} 1s < \sigma^{разр} 1s < \sigma^{св} 2s < \sigma^{разр} 2s < \pi^{св} 2p_y = \pi^{св} 2p_z < \sigma^{св} 2p_x < \pi^{разр} 2p_y = \pi^{разр} 2p_z < \sigma^{разр} 2p_x$$

Молекулярные орбитали двухатомных молекул конца второго периода по возрастанию энергии располагаются в несколько иной ряд:

$$\sigma^{св} 1s < \sigma^{разр} 1s < \sigma^{св} 2s < \sigma^{разр} 2s < \sigma^{св} 2p_x < \pi^{св} 2p_y = \pi^{св} 2p_z < \pi^{разр} 2p_y = \pi^{разр} 2p_z < \sigma^{разр} 2p_x$$

Порядок связи в молекуле определяется разностью между числом связывающих и разрыхляющих электронов, деленной на два. Порядок связи может быть равен нулю, когда молекула не существует, целому или дробному положительному числу.

Так, в молекуле **HF** из орбитали атома водорода и орбитали атома фтора образуются одна связывающая ($\sigma_{св}$) и одна разрыхляющая ($\sigma_{раз.}$) орбитали молекулы, причем, связывающая орбиталь ближе по энергии к уровню $2p_x$ АО фтора, а разрыхляющая – к уровню энергии $1s$ АО водорода.



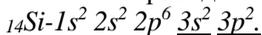
$2p_y$ и $2p_z$ орбитали фтора трансформируются в несвязывающие молекулярные орбитали **HF** и, по существу, локализованы на атоме фтора. С $1s$ орбиталью они не взаимодействуют из-за разной симметрии волновых функций. Хотя волновые функции $1s$ орбиталь водорода и $2s$ фтора одинаковы по симметрии (интеграл перекрывания функций отличен от нуля), взаимодействие этих орбиталей практически отсутствует, потому что велика разность уровней энергии этих орбиталей. $2s$ орбиталь формально трансформируется в несвязывающую орбиталь, а по существу совпадающую с ней. На несвязывающих орбиталях обычно находятся неподеленные пары электронов:

$$P_{св} (HF) = (2 - 0) / 2 = 1.$$

3.4. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Объясните механизм образования молекулы SiF_6 и иона $[\text{SiF}_6]^{2-}$.

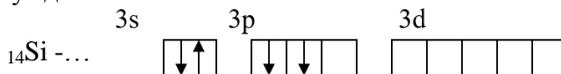
Решение. Приводим электронную формулу атома кремния:



Подчеркнуты валентные электроны кремния.

Графические схемы распределения электронов по энергетическим ячейкам:

а) в невозбужденном состоянии:



б) при возбуждении:

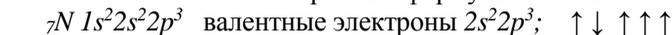


Четыре неспаренных электрона возбужденного атома кремния могут участвовать в образовании четырех ковалентных связей с атомами фтора: (${}_9\text{F} - 1s^2 2s^2 2p^5$), имеющему по одному неспаренному электрону с образованием молекулы.

Для образования иона $[\text{SiF}_6]^{4-}$ к молекуле SiF_4 присоединяются два иона F^- ($1s^2 2s^2 2p^6$), все валентные электроны которых спарены. Связь осуществляется по донорно-акцепторному механизму за счет пары электронов каждого из фторид-ионов и двух валентных 3d-орбиталей атома кремния.

Пример 2. Описать строение молекулы NH_3 по методу валентных связей (МВС).

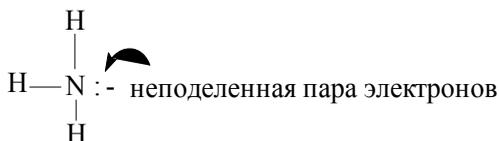
Решение: Составим электронные формулы атомов.



Атом азота имеет три неспаренных электрона и четыре валентные атомные орбитали. Возбужденное состояние для него энергетически невыгодно, так как в валентном уровне нет свободных орбиталей. Валентность атома азота в соединениях может быть 3 или максимально – 4. У атома водорода один неспаренный электрон и его валентность в соединениях только 1.

Атом N является центральным, вокруг которого координируются атомы H .

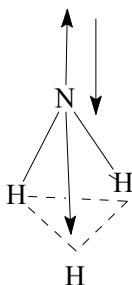
Можно записать структурную формулу молекулы NH_3 .



Атом азота находится в основном состоянии. Три неспаренных электрона образуют три ковалентные σ -связи по обменному механизму. В образовании связей у атома азота принимают участие одна s -орбиталь и три p -орбитали (с учетом неподеленной пары электронов). Следовательно, должна наблюдаться sp^3 -гибридизация валентных атомных орбиталей атома азота:

σ -связи $N-H$ образуются по обменному механизму перекрыванием sp^3 -гибридных атомных орбиталей атома азота и $1s$ -орбиталей атомов водорода.

sp^3 -гибридные атомные орбитали ориентированы из центра тетраэдра к его вершинам, под углом $109^\circ 28'$. Одна из вершин «тетраэдра» (в направлении неподеленной электронной пары) остается свободной. Таким образом, молекула NH_3 имеет геометрическую форму треугольной пирамиды, вершиной которой является атом азота, а в основании находятся атомы водорода. Валентный угол между связями HNH должен составлять $109^\circ 28'$.



3 σ -связи

$$\text{ЭО}_N = 3,0$$

$$\text{ЭО}_H = 2,1$$

$$\Delta \text{ЭО} = 3,0 - 2,1 = 0,9 \text{ , связи полярные}$$

Степень ионности связи $N-H$ находим на основании табл. 2 и 3. Чем выше различие в ЭО, тем в большей степени связь приближается к ионной. Например, для связи $H-F$: $\Delta \text{ЭО} = 4 - 2,1 = 1,9$; следовательно, связь полярно-ионная на 50 %.

Рассчитаем ионность связи $N-H$. Значение $\Delta \text{ЭО} = 0,9$ находится между значениями 0,6 и 1,2. Разница $1,2 - 0,6 = 0,6$ единиц, разница степени ионности: $(25 - 7 = 18)$. Разница $\Delta \text{ЭО}$ в нашем случае: $(0,9 - 0,6 = 0,3)$.

На разность $\Delta \text{ЭО} = 0,3$ приходится разность степени ионности, рассчитанная по пропорции:

$$\begin{array}{l|l} 0,6 - 18 & x = 9. \\ 0,3 - x & \end{array}$$

Прибавляем 9 к меньшему значению 7 и получаем степень ионности связи $N-H$: ($7 + 9 = 16\%$).

Так как σ -связи молекулы полярные и молекула NH_3 имеет несимметричное строение, то суммарный дипольный момент молекулы не равен 0 ($\mu \neq 0$). Таким образом, молекула NH_3 - полярная и ее можно представить, как диполь, в котором избыточный отрицательный заряд находится на азоте, а положительный на атомах водорода.

Теоретический валентный угол HNH (без учета гибридизации) равен 90° , но так как наблюдается sp^3 -гибридизация, валентный угол должен приблизиться к $109^\circ 28'$, справочные данные – 107° .

Таблица 3

Определение степени ионности связи

$\Delta \text{ЭО}$	0	0,5	0,6	1,0	1,2	1,5	1,8	2,0	2,2	2,5	2,6	3,0	3,3
Степень ионности связи, %	0	6	7	18	25	34	47	54	61	64	74	82	89

Таблица 4

Относительные электроотрицательности элементов (по Полингу)

H 2,1																	
Li 0,89	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,5	F 4,0	
Na 0,93	Mg 1,2											Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0	
K 0,91	Ca 1,04	Sc 1,4	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,7	Mn 1,6	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 2,0	Zn 1,6	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,5	Br 2,8	
Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,2	Zr 1,5	Nb 1,6	Mo 2,2	Tc –	Ru 2,2	Rh 2,3	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,5	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6	
Cs 0,79	Ba 0,9								Pt 2,3	Au 2,5	Hg 2,0	Tl 2,0	Pb 2,3	Bi 2,0	PO –		

Примечание. Значения, указанные для переходных металлов, относятся к состоянию окисления +2.

Пример 3. Представьте электронную конфигурацию молекулы O_2 по методу МО.

Решение. Представим электронную конфигурацию молекулы O_2 по методу МО:

Электронная формула атома кислорода: $8O - 1s^2 2s^2 2p^2_x 2p^1_y 2p^1_z$.
 Размещение электронов по молекулярным орбиталям:

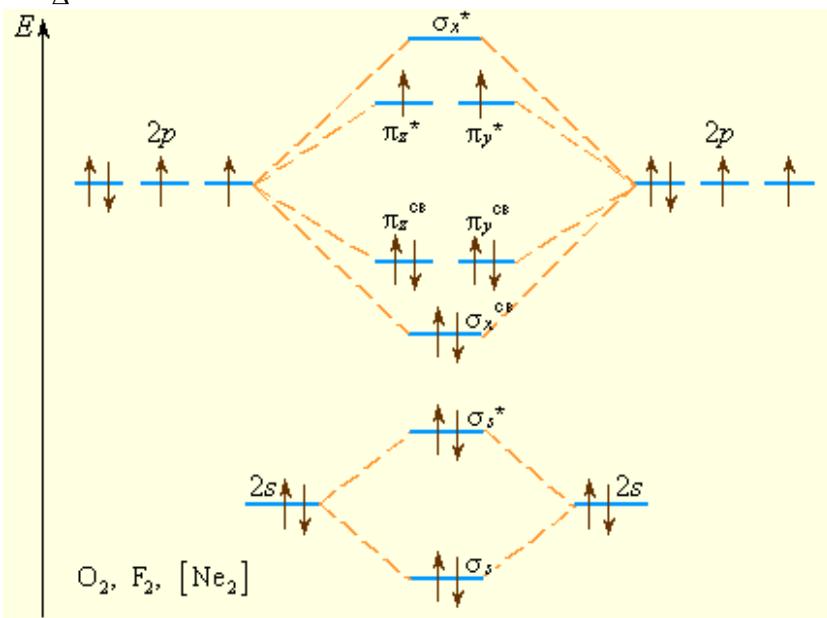
$$2O (1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1) = \\
 = O_2 \{ (\sigma^{cb} 1s)^2 (\sigma^{разр} 1s)^2 (\sigma^{cb} 2s)^2 (\sigma^{разр} 2s)^2 (\sigma^{cb} 2p_x)^2 (\pi^{cb} 2p_y)^2 (\pi^{cb} 2p_z)^2 (\pi^{разр} 2p_y)^1 (\pi^{разр} 2p_z)^1 \}$$

Определим порядок связи: $P_{cb} = (10 - 6) / 2 = 4/2 = 2$.

В молекуле кислорода две кратные ковалентные химические связи:

$O = O$.

Δ



Пример 4. В каком из соединений галогеноводородов связь является наиболее полярной?

Решение. Найдем разность относительных электроотрицательностей (ЭО) атомов галогенов и водорода.

	H – F	H – Cl	H – Br	H – I
ЭО	2,1 – 4,0	2,1 – 3,0	2,1 – 2,8	2,1 – 2,6
ΔЭО	1,9	0,9	0,7	0,5

Ответ: Связь является наиболее полярной в молекуле HF.

3.5. Задания для самостоятельного решения

1. С позиций МВС объясните тетраэдрическую форму молекулы CH_4 и плоское строение молекулы C_2H_4 . Укажите вид гибридизации АО углерода в этих соединениях и приведите их геометрические изображения.

2. Изобразите энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей для молекул (Be_2), (LiF). Определите порядок связи и возможность существования молекулы, а также магнитные свойства.

3. Сравнить способы образования ковалентных связей в молекулах CH_4 , NH_3 и в ионе NH_4^+ . Могут ли существовать ионы CH_5^+ и NH_4^{2+} ?

4. Рассмотреть с позиций метода МО возможность образования молекул (Li_2 , F_2 , LiF). Какая из этих молекул наиболее устойчива?

5. На основании концепции гибридизации атомных орбиталей, определите геометрическую конфигурацию молекул (BF_3 , SO_3) валентный угол, полярность связи, поляризуемость, виды межмолекулярного (Ван-дер-Ваальсовы) взаимодействия.

6. Какие соединения образует углерод с водородом в случае sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизации АО атома углерода? Приведите геометрические формы этих молекул.

7. На основании концепции гибридизации атомных орбиталей, определите геометрическую конфигурацию молекул (SeF_4 , H_2O), валентный угол, полярность связи, поляризуемость, виды межмолекулярного (Ван-дер-Ваальсовы) взаимодействия.

8. Рассмотреть с позиций метода МО возможность образования молекул H_2 , F_2 , HF . Какая из этих молекул наиболее устойчива?

9. Изобразите энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей для молекул (NO), (C_2). Определите порядок связи и возможность существования молекулы, а также магнитные свойства.

10. Какой тип гибридизации АО кремния в комплексном ионе $[SiF_6]^{2-}$? Возможно ли существование аналогичного иона $[CF_6]^{2-}$? Ответ обоснуйте.

11. На основании концепции гибридизации атомных орбиталей, определите геометрическую конфигурацию молекул (NH_3 , CO_2), валентный угол, полярность связи, поляризуемость, виды межмолекулярного (Ван-дер-Ваальсовы) взаимодействия.

12. Изобразите энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей для молекул (O_2^{2-}), (HF). Определите порядок связи и возможность существования молекулы, а также магнитные свойства.

13. Рассмотреть с позиций метода МО возможность образования молекул Li_2 , F_2 , LiF . Какая из этих молекул наиболее устойчива?

14. С позиций теории гибридизации объясните геометрическую форму молекул Cl_2 , HCl , BCl_3 . Чему равна степень ионности связей в этих молекулах.

15. На основании концепции гибридизации атомных орбиталей, определите геометрическую конфигурацию молекул (AlF_3 , CCl_4), валентный угол, полярность связи, поляризуемость, виды межмолекулярного (Ван-дер-Ваальсовы) взаимодействия.

16. Изобразите энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей для молекул (N_2), (Li_2^+). Определите порядок связи и возможность существования молекулы, а также магнитные свойства.

17. Описать электронное строение молекул CO и CN с позиций методов ВС и МО. Какая из молекул характеризуется большей кратностью связи?

18. На основании концепции гибридизации атомных орбиталей, определите геометрическую конфигурацию молекул (PCl_5 , OF_2), валентный угол, полярность связи, поляризуемость, виды межмолекулярного (Ван-дер-Ваальсовы) взаимодействия.

19. Изобразите энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей для молекул (F_2), (C_2^+). Определите порядок связи и возможность существования молекулы, а также магнитные свойства.

20. Рассмотреть с позиций метода МО возможность образования молекул H_2 , O_2 , H_2O . Какая из этих молекул наиболее устойчива?

21. На основании концепции гибридизации атомных орбиталей, определите геометрическую конфигурацию молекул (SiF_4 , H_2S), валентный угол, полярность связи, поляризуемость, виды межмолекулярного (Ван-дер-Ваальсовы) взаимодействия.

22. Изобразите энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей для молекул (Ne_2^+), (O_2). Определите порядок связи и возможность существования молекулы, а также магнитные свойства.

23. Описать электронное строение молекул NF_3 и NH_3 с позиций методов ВС и МО. Какая из молекул характеризуется большей кратностью связи?

24. На основании концепции гибридизации атомных орбиталей, определите геометрическую конфигурацию молекул (SO_2 , $SnCl_2$), валентный угол, полярность связи, поляризуемость, виды межмолекулярного (Ван-дер-Ваальсовы) взаимодействия.

25. Изобразите энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей для молекул (LiH), (O_2^-). Определите порядок связи и возможность существования молекулы, а также магнитные свойства.

26. Рассмотреть с позиций метода МО возможность образования молекул Be_2 , F_2 , BeF_2 . Какая из этих молекул наиболее устойчива?

27. На основании концепции гибридизации атомных орбиталей, определите геометрическую конфигурацию молекул (SF_4 , $BeCl_2$), валентный угол, полярность связи, поляризуемость, виды межмолекулярного (Ван-дер-Ваальсовы) взаимодействия.

28. Изобразите энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей для молекул (B_2), (CO) Определите порядок связи и возможность существования молекулы, а также магнитные свойства.

29. Рассмотреть с позиций метода МО возможность образования молекул H_2 , F_2 , HF . Какая из этих молекул наиболее устойчива?

30. Объяснить с позиций метода ВС способность оксидов NO и NO_2 образовывать димерные молекулы.

Раздел 4. Химическая термодинамика

4.1. Первый закон термодинамики

Первое начало термодинамики было сформулировано в середине XIX в. в результате работ Ю. Р. Майера, Джоуля и Г. Гельмгольца. Первое начало термодинамики часто формулируют как невозможность существования вечного двигателя 1-го рода, который совершал бы работу, не черпая энергию из какого-либо источника.

1. Количество теплоты, полученное системой, идет на изменение ее внутренней энергии и совершение работы против внешних сил.

2. Изменение внутренней энергии системы при переходе ее из одного состояния в другое равно сумме работы внешних сил и количества теплоты, переданных системе, и не зависит от способа, которым осуществляется этот переход.

Первый закон (первое начало) термодинамики можно сформулировать так:

«Изменение полной энергии системы равно количеству теплоты Q , сообщенной системе, в сумме с работой A' , совершенной над системой внешними силами и полями, за вычетом работы A , совершенной самой системой против внешних сил».

$$\Delta U = Q - A + A'$$

4.2. Теплота реакции и энтальпия

Различные химические реакции могут протекать как при постоянном объеме, так и при постоянном давлении.

Пусть система совершает работу только против сил внешнего давления, тогда изменение внутренней энергии будет равно:

$$\Delta U = Q - p \cdot \Delta V,$$

где $p \cdot \Delta V = A$ – работа, p – внешнее давление, ΔV – изменение объема.

а) **изохорный процесс (Q_v)**

Если реакция протекает при **постоянном объеме**, то изменение объема равно нулю, следовательно, произведение $p \cdot V = 0$. Таким образом, тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном объеме, равен **изменению внутренней энергии системы**

$$Q_v = \Delta U$$

б) **изобарный процесс (Q_p)**

Рассмотрим, чему будет равен тепловой эффект реакции при **постоянном давлении**. В этом случае уравнение (2) примет вид:

$$U_2 - U_1 = Q_p - p \circ (V_2 - V_1)$$

Отсюда,

$$Q_p = (U_2 + p \circ V_2) - (U_1 + p \circ V_1)$$

$$H = U + p \circ V$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

где H_1 – энтальпия исходных веществ, а H_2 – энтальпия продуктов реакции.

Тепловой эффект реакции при **постоянном давлении** – изменение энтальпии (ΔH):

$$Q_p = \Delta H$$

Следовательно, Q_p , так же, как и Q_v , не зависит от пути протекания реакции.

Теплота Q , выделившаяся или поглощенная в химической реакции, называется тепловым эффектом реакции. Ее можно измерить на специальных приборах – **калориметрах**. Если $\Delta Q > 0$, то это означает, что тепло к системе подводится, реакция экзотермическая, то есть $\Delta U < 0$ – запас энергии продуктов реакции оказывается меньшим, чем запас энергии реагентов. Если $\Delta Q < 0$, аналогично – тепло отводится, реакция эндотермическая, то есть $\Delta U > 0$ – запас энергии продуктов реакции оказывается большим, чем запас энергии реагентов. Если $\Delta Q = 0$, то систему называют адиабатически изолированной.

Этот тепловой эффект реакции называют изменением энтальпии реакции или чаще просто **энтальпией реакции**. Экспериментальным определением тепловых эффектов различных реакций занимается раздел химии, называемый **термохимией**. Найденные величины составляют основы справочников. С их помощью можно рассчитать тепловые эффекты других реакций, даже тех, которые провести экспериментально невозможно. Для этого необходимо составить цикл из термохимических реакций, которые можно осуществить экспериментально и результатом сложения которых является искомая реакция.

4.3. Закон Гесса и следствия из него

Закон Гесса. *Тепловой эффект реакции зависит от природы и состояния реагирующих веществ (исходных и конечных) веществ и не зависит от числа и характера промежуточных ступеней, через которые может проходить химическая реакция.*

Первое следствие из закона Гесса. *Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования (из простых веществ) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования начальных веществ.*

$$\Delta H^0_{\text{реакц}} = \sum n_i \Delta H_i^0_{298 \text{ прод. реакц}} - \sum n_i \Delta H_i^0_{298 \text{ начальн. вещ.}}$$

где n – стехиометрические коэффициенты уравнения реакции.

Второе следствие из закона Гесса. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных органических веществ за вычетом суммы теплот сгорания конечных веществ:

$$\Delta H^0_{298} = \sum n_i \Delta H^0_{\text{сгор. исходн. вещ.}} - \sum n_i \Delta H^0_{\text{сгор. конечн. вещ.}}$$

4.4. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Исходя из теплоты образования газообразного диоксида углерода ($\Delta H^0_{f,298} = -393,5$ кДж/моль) и термохимического уравнения

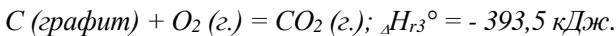


вычислите теплоту образования $N_2O(z)$.

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

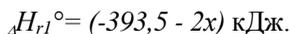


Запишем также термохимическое уравнение реакции образования $CO_2(g)$ из простых веществ:



Из уравнений (2) и (3) можно получить уравнение (1). Для этого умножим уравнение (2) на два и вычтем найденное уравнение из (3).

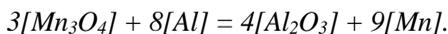
Имеем: $C(\text{графит}) + 2N_2O(z) = CO_2(z) + 2N_2(z)$;



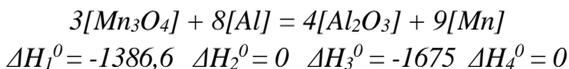
Сравнивая уравнения (1) и (4), находим: $-393,5 - 2x = -557,5$, откуда $x = 82,0$ кДж/моль.

Ответ: 82,0 кДж/моль

Пример 2. Рассчитать изменение энтальпии реакции в стандартных условиях:



Решение. Используя данные таблицы, в которой приводятся стандартные значения энтальпии образования соединений из простых веществ, запишем под каждым из веществ соответствующее значение $\Delta H^0_{f,298}$ (в кДж/моль):



Используя первое следствие из закона Гесса, запишем уравнение теплового баланса:

$$\Delta H_{\text{реакц.}}^0 = 4\Delta H_3^0 + 9\Delta H_4^0 - 3\Delta H_1^0 - 8\Delta H_2^0.$$

Табличные значения энтальпий образования ΔH_i^0 относятся к 1 грамм-молекуле соответствующих соединений. По своей природе изменение энтальпии является величиной экстенсивной, то есть пропорциональной массе вещества. Поэтому при вычислении ΔH_{298}^0 реакции необходимо умножить число молей (или стехиометрический коэффициент) каждого вещества на ΔH_i^0 образования 1 моля. После подстановки численных значений ΔH_i^0 в уравнение теплового баланса получим:

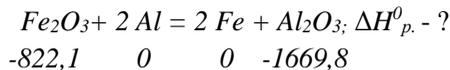
$$\Delta H_{\text{реакц.}}^0 = 4 \cdot (-1675) - 3 \cdot (-1386,6) = -2540,2 \text{ кДж}$$

Таким образом, реакция алюмотермического восстановления Mn_3O_4 сопровождается значительным выделением тепла, которое, не успевая рассеяться в окружающем пространстве, вызывает сильное разогревание реакционной смеси.

Ответ: -2540,2 кДж.

Пример 3. Вычислите количество теплоты, которое выделится при восстановлении Fe_2O_3 металлическим алюминием, если было получено 335,1 г железа.

Решение. Используя данные таблицы, в которой приводятся стандартные значения энтальпии образования соединений из простых веществ, запишем под каждым из веществ соответствующее значение ΔH_f^0 (в кДж/моль):



Рассчитаем тепловой эффект реакции, используя следствие из закона Гесса, получим:

$$\Delta H_{\text{реакц.}}^0 = \Delta H_f^0(\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta H_f^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -1669,8 - (-822,1) = -847,7 \text{ кДж.}$$

Вычисление количества теплоты, которое выделяется при получении 335,1 г железа, производим из пропорции:

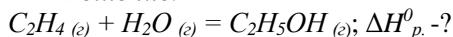
$$\frac{2 \cdot 56}{847,7} = \frac{335,1}{x} \quad x = \frac{847,7 \cdot 335,1}{2 \cdot 56,85} = 2543,1 \text{ кДж,}$$

где 56 – атомная масса железа.

Ответ: 2543,1 кДж.

Пример 4. Газообразный этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ можно получить при взаимодействии этилена C_2H_4 (г) и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, предварительно вычислив ее тепловой эффект.

Решение.



Используя данные таблицы стандартные значения энтальпии образования соединений из простых веществ, $\Delta H_f^0_{298}$ (в кДж/моль), рассчитаем тепловой эффект реакции, используя следствие из закона Гесса:

$$\Delta H^0_{реакц} = \Delta H_f^0_{298} (C_2H_5OH) - [\Delta H_f^0_{298} (C_2H_4) + \Delta H_f^0_{298} (H_2O)] = -235,1 - [(52,28) + (-241,83)] = -45,76 \text{ кДж}.$$

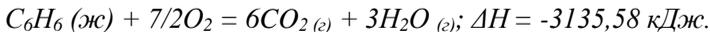
Уравнения реакций, в которых около символов химических соединений указываются их агрегатные состояния или кристаллическая модификация, а также числовое значение тепловых эффектов, называют термохимическими.

Если в результате реакции выделяется теплота, то $\Delta H^0_{реакц} < 0$. Учитывая сказанное, составим термохимическое уравнение данной в примере реакции: $C_2H_4_{(г)} + H_2O_{(г)} = C_2H_5OH_{(г)}$; $\Delta H^0_{реакц} = -45,76 \text{ кДж}$.

Ответ: - 45,76 кДж.

Пример 5. Тепловой эффект реакции сгорания жидкого бензина с образованием паров воды и диоксида углерода равен -3135,58 кДж. Составьте термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования C_6H_6 (ж).

Решение. Термохимическое уравнение реакции имеет вид:



Значения стандартных теплот образования веществ приведены в специальных таблицах (теплоты образования простых веществ условно приняты равными нулю). Тепловой эффект реакции можно вычислить, используя следствие из закона Гесса:

$$\Delta H^0_{реакц} = 6 \Delta H_f^0_{298} (CO_2) + 3 \Delta H_f^0_{298} (H_2O) - \Delta H_f^0_{298} (C_6H_6).$$

Отсюда,

$$\Delta H_f^0_{298} (C_6H_6) = [6 \Delta H_f^0_{298} (CO_2) + 3 \Delta H_f^0_{298} (H_2O)] - \Delta H^0_{реакц};$$

$$\Delta H_f^0_{298} (C_6H_6) = [6(-393,51) + 3(-241,83)] - (-3135,58) = +49,03 \text{ кДж}.$$

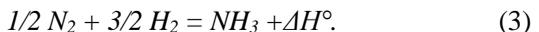
Ответ: +49,03 кДж.

Пример 6. Вычислите тепловой эффект образования аммиака из простых веществ при стандартном давлении и 298 К по тепловым эффектам реакций:

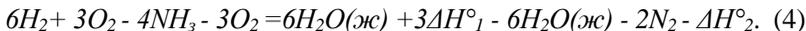


$$\Delta H^{\circ}_1 = -571,68 \text{ кДж}, \Delta H^{\circ}_2 = -1530,28 \text{ кДж}.$$

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



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



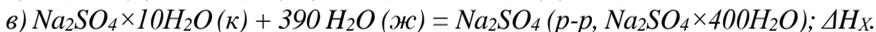
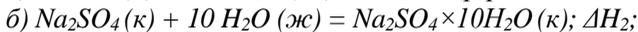
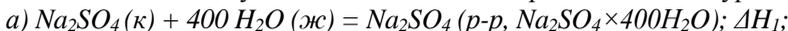
После преобразования уравнения (4) и деления его на 4 получим:

$$\begin{aligned} 3/2H_2 + 1/2N_2 = NH_3 + (3\Delta H^\circ_1 - \Delta H_2)/4 &= [3(-571,68) - (-1530,28)]/4 = \\ &= -46,19 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Ответ: $-46,19 \text{ кДж/моль}$.

Пример 7. Энтальпия растворения Na_2SO_4 (к) в воде с образованием раствора состава Na_2SO_4 (к) $\times 400H_2O$ составляет $-1,5 \text{ кДж/моль}$, а энтальпия присоединения воды к Na_2SO_4 (к) с образованием $Na_2SO_4 \times 10H_2O$ (к) равна $-82,0 \text{ кДж/моль}$. Определить энтальпию растворения $Na_2SO_4 \times 10H_2O$ (к) в воде с образованием раствора состава $Na_2SO_4 \times 400H_2O$.

Решение. Запишем условие задачи в виде термохимических уравнений:



Как видно, искомое (третье) уравнение получается путем вычитания второго термохимического уравнения из первого, следовательно,

$$\Delta H_X = \Delta H_1 - \Delta H_2 = 1,5 - (-82,0) = 80,5 \text{ кДж.}$$

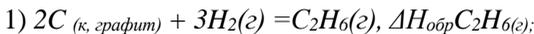
Ответ: $80,5 \text{ кДж}$.

Пример 8. Определить энтальпию связи C–C в этане на основе следующих данных:

$$\Delta H_{обр} C_2H_6(\zeta) = -84,7 \text{ кДж/моль}; \Delta H_{сублимации} C_{(к, графит)} = 715,1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{дис} H_2 \text{ на атомы} = 436,0 \text{ кДж}; \Delta H_{св. C-H} = 415,5 \text{ кДж/моль связи.}$$

Решение. Запишем исходные данные в виде термохимических уравнений:



Основой для нахождения искомой величины является термохимическое уравнение



При распаде на атомы 1 моль $C_2H_6(\zeta)$ будет разорвано 1 моль связей C–C и 6 моль связей C–H.

С другой стороны, может быть найдена на основе исходных термодимических данных, а именно – искомое уравнение получается путем сложения удвоенного второго уравнения с утроенным третьим уравнением и вычитания из полученной суммы первого уравнения. Отсюда,

$$\Delta H_{\text{реакц.}} = (2\Delta H_{\text{сублимации C (к, графит)}} + 6\Delta H_{\text{дис. H}_{2\text{на атомы}}}) - \Delta H_{\text{обр. C}_2\text{H}_{6(\text{г})}} = 2 \times 715,1 + 3(436,0) - (-84,7) = 2822,9 \text{ кДж.}$$

Находим теперь энтальпию связи С–С в этане:

$$\Delta H_{\text{C-C}} = \Delta H_{\text{реакц.}} - 6 \Delta H_{\text{св. C-H}} = 2822,9 - 6(415,5) = 329,9 \text{ кДж/моль связи.}$$

Ответ: 329,9 кДж/моль связи.

4.5. Задания для самостоятельного решения

1. Вычислите энтальпию образования хлорида меди, если известно, что при образовании 8,10 г этой соли выделилось 13,39 кДж тепла.

2. Вычислите теплоту образования оксида железа, исходя из уравнения $8\text{Al} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 = 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Fe}$, $\Delta H^0 = -3326 \text{ кДж}$. Энтальпия образования $\Delta H^0(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1669 \text{ кДж/моль}$.

3. При взаимодействии кристаллов хлорида фосфора (V) с парами воды образуется жидкий POCl_3 и хлористый водород. Реакция сопровождается выделением 111,4 кДж теплоты. Напишите термодимическое уравнение этой реакции и вычислите ΔH .

4. Реакция горения этана выражается термодимическим уравнением: $\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})} + 3\frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{CO}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$; $\Delta H_{\text{х.р}} = -1559,87 \text{ кДж}$. Вычислите теплоту образования этана, если известны теплоты образования $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$.

5. Реакция горения этилового спирта выражается термодимическим уравнением: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$; $\Delta H = ?$ Вычислите тепловой эффект реакции, если известно, что молярная (молярная) теплота парообразования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$ равна +42,36 кДж и известны теплоты образования: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}$; $\text{CO}_{2(\text{г})}$; $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$.

6. Определите количество теплоты, выделяющейся при гашении 100 кг известки водой при 25 °С, если известны стандартные теплоты образования веществ, участвующих в химической реакции: $\Delta H_{\text{f CaO (к)}}^0 = -635,1 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H_{\text{f H}_2\text{O (ж)}}^0 = -285,84 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H_{\text{f Ca(OH)}_2}^0 = -986,2 \text{ кДж/моль}$.

7. При сгорании 16 г магнезия выделилось 400,8 кДж. Определить энтальпию образования MgO(к) .

8. Определите энтальпию реакции

$B_2O_3(\kappa.) + 3 Mg(\kappa.) = 2 B(\kappa.) + 3 MgO(\kappa.)$, $\Delta H_{реак} = x \text{ кДж}$, если энтальпии образования $B_2O_3(\kappa.)$ и $MgO(\kappa.)$ равны, соответственно, $-1272,8$ и $-601,2 \text{ кДж/моль}$.

9. Определить стандартную энтальпию сгорания метана, если стандартные энтальпии образования $CH_4(\text{г.})$, $CO_2(\text{г.})$ и $H_2O(\text{ж.})$ равны соответственно $-74,8$; $-393,5$ и $-285,8 \text{ кДж/моль}$.

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

11. При сгорании газообразного аммиака образуется монооксид азота и водяной пар. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект в расчете на один моль аммиака.

12. При растворении 1 моль безводного карбоната натрия в большом количестве воды выделяется $25,10 \text{ кДж}$ теплоты, тогда как при растворении кристаллогидрата $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ поглощается $66,94 \text{ кДж}$. Вычислите теплоту гидратации Na_2CO_3 .

13. Теплота растворения безводного хлорида стронция равна $-47,70 \text{ кДж}$, а теплота растворения кристаллогидрата $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ равна $30,96 \text{ кДж}$. Вычислите теплоту гидратации $SrCl_2$.

14. Определите ΔH^0_{298} процесса термического разложения кальция $CaCO_3$ массой $0,5 \text{ кг}$.

15. Определите ΔH^0_{298} процесса окисления SO_2 массой $6,4 \text{ г}$ кислородом при условии, что реакция окисления прошла полностью.

16. Карбид (ацетиленид) кальция CaC_2 получают нагреванием CaO с углем в электропечах: $[CaO] + 3[C] = [CaC_2] + (CO)$ ΔH^0_{298} реакции составляет 462 кДж . Определите $\Delta H^0_{f, 298}[CaC_2]$, используя данные таблицы.

17. Вычислите ΔH^0_{298} реакции термического разложения карбоната магния массой 10 кг .

18. Определите ΔH^0_{298} реакции $[CaCO_3] + (CO_2) + \{H_2O\} = \{Ca(HCO_3)_2\}$, если известно, что масса карбоната кальция, вступившего в нее, составляет 35 г .

19. Сколько теплоты выделится при сжигании 38 г сероуглерода CS_2 , если его теплота образования $\Delta H^0_{f, 298} = 62,7 \text{ кДж/моль}$?

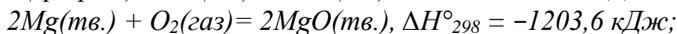
20. Исходя из реакции $SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$; $\Delta H^0_{298} = -372 \text{ кДж}$ вычислить $\Delta H^0_{f, 298}(SiO_2)$, приняв $\Delta H^0_{f, 298}(MgO) = -611 \text{ кДж/моль}$.

21. Вычислить $\Delta H^0_{f, 298}(C_3H_8)$, если известно, что при сгорании 11 г пропана выделилось 552 кДж теплоты.

22. При сгорании 1 л ацетилена (н.у.) выделяется $58,2 \text{ кДж}$. Вычислить $\Delta H^0_{f, 298}(C_2H_2)$.

23. Теплоты образования HBr и HI в стандартных условиях соответственно равны -36 и $25,9$ кДж/моль. Вычислить их теплоты образования из $Br_2(z)$ и $I_2(z)$, принимая $Br_2(ж) = Br_2(z)$; $\Delta H^0 = 31,0$ кДж/моль и $I_2(т) = I_2(z)$; $\Delta H^0 = 62,2$ кДж/моль.

24. Вычислите ΔH^0_{298} образования $MgCO_3$, пользуясь следующими данными:



25. ΔH^0_{298} сгорания бензола C_6H_6 ацетилену C_2H_2 равны -3270 и -1302 кДж/моль соответственно. Определите ΔH^0_{xp} превращения ацетилену в бензол: $3C_2H_2 = C_6H_6$.

26. Определите количество энергии, выделяющееся при гашении $11,2$ т CaO , если известно, что тепловой эффект (ΔH) этой реакции равен $62,7$ кДж.

27. При восстановлении $12,7$ г оксида меди (II) углеродом (с образованием CO) поглощается $8,24$ кДж. Определите ΔH^0_{298} образования CuO (тв.).

28. Пользуясь данными таблиц, установите, какие из реакций возможны в стандартных условиях: а) $N_2(\text{газ}) + \frac{1}{2} O_2(\text{газ}) = N_2O(\text{газ})$; б) $4HCl(\text{газ}) + O_2(\text{газ}) = 2Cl_2(\text{газ}) + 2H_2O(\text{ж})$.

29. Тепловой эффект какой реакции равен стандартной теплоте образования NO ? Вычислите энтальпию образования NO исходя из следующих термодинамических уравнений:



30. При сгорании $11,5$ г жидкого этилового спирта выделилось $308,71$ кДж теплоты. Написать термохимическое уравнение реакции в результате которой образуется диоксид углерода. Вычислить теплоту образования $C_2H_5OH(ж)$.

4.6. Энтропия. Второй закон (начало) термодинамики

Одна из формулировок **второго начала термодинамики**.

В изолированной системе самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии.

Функция состояния, которая с учетом первого начала термодинамики позволяет предсказать направление протекания процесса в изолированных системах является энтропия (S) – мера беспорядка или хаоса.

Если рассматривать систему в целом, то в обратимом процессе, протекающем при постоянной температуре, изменение энтропии будет равно:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{обр}}}{T}$$

Для необратимого процесса это равенство превращается в неравенство:

$$\Delta S > \frac{Q_{\text{необр}}}{T}$$

Поскольку энтропия является функцией состояния, то ее изменение не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое. Это изменение определяется только значениями энтропии для системы в исходном и конечном состояниях, причем, независимо от того, каким образом это состояние системы было достигнуто.

Энтропия реакции ΔS_r определяется соотношением, аналогичным выражению для энтальпии реакции $\Delta_r H$.

$$\Delta S_r^0 = \sum \nu_i \cdot f S_{298,i}^0 - \sum \nu_j \cdot f S_{298,j}^0, \quad (\text{Дж/К}).$$

Значения $S_{298,i}^0$ различных веществ представлены в справочной литературе. Размерность энтропии $f S_{298,i}^0$ Дж/моль·К.

В самопроизвольном процессе $S > 0$, в равновесном состоянии $S = 0$ в не самопроизвольном процессе $S < 0$. Энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое и из жидкого – в газообразное, при растворении кристаллов, при расширении газов, при химических взаимодействиях, приводящих к увеличению числа частиц, и прежде всего, частиц в газообразном состоянии. Напротив, все процессы, в результате которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, сжатие, уменьшение числа частиц), сопровождаются уменьшением энтропии.

4.7. Свободная энергия Гиббса

Согласно второму началу термодинамики, когда в обратимом процессе, протекающем при постоянной температуре, изменение энтропии будет равно $\Delta S = \frac{Q_{\text{обр}}}{T}$, то при постоянном давлении и температуре $Q_p - T\Delta S = \Delta H_T - T\Delta S_T = 0$.

Для необратимого процесса, когда $\Delta S > \frac{Q_{\text{необр}}}{T}$, $\Delta H_T - T\Delta S_T < 0$.

Разность энтальпии и энтропии, умноженной на температуру, называется **свободной энергией Гиббса** (или изобарно-изотермическим потенциалом), обозначается буквой **G** и имеет размерность кДж/моль.

Изменение свободной энергии в процессе равно $G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$, при $\Delta T = 0$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Если $\Delta G < 0$, то реакция протекает самопроизвольно.

Если $\Delta G = 0$, начальные и конечные состояния могут существовать в равновесии.

Если $\Delta G > 0$, самопроизвольное протекание реакции невозможно.

Константа равновесия химической реакции связана со стандартным изменением энергии Гиббса уравнением:

$$\Delta G_T^\circ = -2,3 RT \lg K, \Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ, \text{ тогда}$$

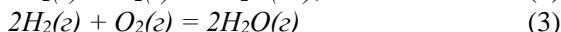
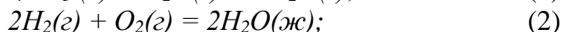
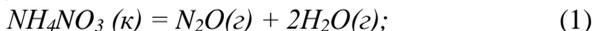
$$\Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ = -2,3 RT \lg K, \text{ отсюда}$$

$$\lg K = -\frac{\Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ}{2,3RT}.$$

Самопроизвольность протекания процесс ($\Delta G_T^\circ < 0$) возможно в случае, если $\lg K > 0$, то есть $K > 1$, а если $\lg K < 0$, то $K < 1$, протекает обратный процесс.

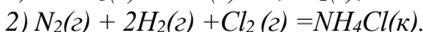
4.8. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Не производя вычислений, определите знак изменения энтропии в следующих реакциях:



Решение. В реакции (1.) 1 моль вещества в кристаллическом состоянии образует 3 моля вещества газов, следовательно, $\Delta S_1 > 0$. В реакциях (2) и (3) уменьшается как общее число молей, так и число молей газообразных веществ, так что $\Delta S_2 < 0$, $\Delta S_3 < 0$. При этом ΔS_3 имеет более отрицательное значение, чем ΔS_2 , поскольку $\Delta S_{(H_2O\text{ж})} < \Delta S_{(H_2O\zeta)}$.

Пример 2. Пользуясь справочными данными, определить возможность самопроизвольного протекания при 298,15 К следующих процессов в изолированных системах:



Решение. Для изолированных систем критерием самопроизвольного течения процесса является положительное значение энтропии. Поэтому, пользуясь следствием из закона Гесса и справочными данными, вычисляем для указанных процессов

$$\Delta S_{\text{реакц1}} = S^0 KCl(\kappa) + 1,5S^0 O_2(\zeta) - S^0 KClO_3(\kappa) = 82,6 + 1,5 \times 205,0 - 143,0 = 247,1 \text{ кДж/К};$$

$$\Delta S_{\text{реакц2}} = S^0 NH_4Cl(\kappa) - 0,5S^0 N_2(\zeta) - 2S^0 H_2(\zeta) - 0,5S^0 Cl_2(\zeta) = 95,8 - 0,5 \times 191,5 - 2 \times 130,5 - 0,5 \times 223,0 = -372,5 \text{ Дж/К}.$$

Ответ: в изолированной системе первый процесс разрешен.

Пример 3. Рассчитайте величину ΔS°_{298} , используя значения стандартных энтропий веществ, для процесса: $Na_2O(m) + H_2O(ж) = 2NaOH(m)$

Решение. Используя табличные данные для веществ:

$$S^{\circ}_{(NaOH, m)} = 64,16 \text{ Дж}/(\text{моль}), S^{\circ}_{(Na_2O, m)} = 75,5 \text{ Дж}/(\text{моль}),$$

$$S^{\circ}_{(H_2O, ж)} = 70 \text{ Дж}/(\text{моль}), \text{ рассчитываем } \Delta S^{\circ}_{\text{реакц}}:$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{реакц}} = 2S^{\circ}(NaOH, m) - [S^{\circ}(Na_2O, m) + S^{\circ}(H_2O, ж)] = \\ = 2 \times 64,16 - (75,5 + 70) = -17,18 \text{ Дж}/\text{К}.$$

Ответ: $\Delta S^{\circ}_{\text{реакц}} = -17,18 \text{ Дж}/\text{К}.$

Пример 4. Определите, возможно ли при 95 °С самопроизвольное протекание процесса $Na_2O(m) + H_2O(ж) \rightarrow 2NaOH(m)$. Ответ обоснуйте, рассчитав величину изменения энергии Гиббса при данной температуре.

Решение. Переведем температуру в шкалу Кельвина:

$$T = 273 + 95 = 368 \text{ К}. \text{ Для расчета } \Delta G^{\circ}_{368} \text{ воспользуемся уравнением:}$$

$$\Delta G^{\circ}_{368} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}.$$

Рассчитаем изменение энтальпии и энтропии реакции, используя справочные данные для этих веществ.

Стандартные энтальпии образования $Na_2O(m)$, $H_2O(ж)$ и $NaOH(m)$ при 298К равны соответственно -416 , -286 и $-427,8$ кДж/моль. Используя следствие из закона Гесса, рассчитываем ΔH°_{298} химической реакции:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = 2 \Delta H^{\circ}_{f, 298}(NaOH, m) - [\Delta H^{\circ}_{f, 298}(Na_2O, m) + \Delta H^{\circ}_{f, 298}(H_2O, ж)] = \\ = 2 \cdot (-427,8) - [-416 + (-286)] = -153,6 \text{ кДж}.$$

Используя справочные данные: $S^{\circ}_{(NaOH, m)} = 64,16 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$
 $S^{\circ}_{(Na_2O, m)} = 75,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), S^{\circ}_{(H_2O, ж)} = 70 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$
рассчитываем ΔS°_{298} :

$$\Delta S^{\circ}_{\text{реакц}} = 2 \cdot S^{\circ}_{(NaOH, m)} - [S^{\circ}_{(Na_2O, m)} + S^{\circ}_{(H_2O, ж)}] = 2 \cdot 64,16 - (75,5 + 70) = \\ = -17,18 \text{ Дж}/\text{К}.$$

При этом величину изменения энтропии необходимо перевести из Дж/К в кДж/К, поскольку значения ΔH и ΔG обычно измеряют в кДж.

$$-17,18 \text{ Дж}/\text{К} = -0,01718 \text{ кДж}/\text{К}$$

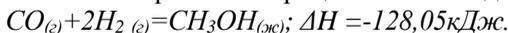
$$\Delta G^{\circ}_{368} = -153,6 - 368 \cdot (-0,01718) = -147,3 \text{ кДж}.$$

Таким образом, $\Delta G^{\circ}_{368} < 0$, поэтому самопроизвольное протекание данного процесса при 95°С возможно.

Ответ: $\Delta G^{\circ}_{368} = -147,3 \text{ кДж};$ возможно.

Пример 5. При какой температуре наступит равновесие системы $CO_{(г)} + 2H_{2(г)} = CH_3OH_{(ж)}$; $\Delta H = -128,05 \text{ кДж}.$

Решение: Уравнение процесса имеет вид:



Значение $\Delta S^{\circ}_{\text{реакц}}$ находим из соотношения: $\Delta S^{\circ}_{x, p} = \Sigma \Delta S^{\circ}_{\text{прод}} - \Sigma \Delta S^{\circ}_{\text{ист}}$

Значения S_{298}° находим из специальных таблиц, получим:

$$\Delta S^{\circ}_{\text{реакц.}} = S^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}) - [S^{\circ}(\text{CO}) + 2S^{\circ}(\text{H}_2)];$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{реакц.}} = 126,8 - (197,91 + 2 \cdot 130,59) = -332,29 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}.$$

Энергию Гиббса при соответствующих температурах находим из соотношения: $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$; $\Delta G^{\circ} = -128,05 - 298(-0,33229) = -290,03 \text{ кДж}$.

То, что $\Delta G^{\circ} < 0$, указывает на возможность протекания прямой реакции при $T = 298 \text{ K}$ и давлении взятых газов равном $1,01325 \text{ Па}$ ($760 \text{ мм. рт. ст.} = 1 \text{ атм}$). Найдем температуру, при которой $\Delta G^{\circ} = 0$:

$$0 = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}; \Delta H^{\circ} = T\Delta S^{\circ}; T = \Delta H^{\circ}/\Delta S^{\circ}$$

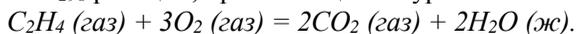
$$T = -128,05/-0,33229 = + 385,5 \text{ K}.$$

Следовательно, при температуре $385,5 \text{ K}$ начнется реакция взаимодействия монооксида углерода с водородом. Иногда эту температуру называют температурой начала реакции.

Ответ: $385,5 \text{ K}$.

4.9. Задания для самостоятельного решения

1. На основании стандартных теплот образования ΔH°_{298} и абсолютных стандартных энтропий ΔS°_{298} соответствующих веществ вычислите ΔG°_{298} реакции, протекающей по уравнению:



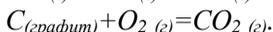
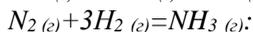
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

2. Образование сероводорода из простых веществ протекает по уравнению: $\text{H}_2 (\text{газ}) + S_{\text{ромб}} = \text{H}_2\text{S} (\text{газ})$. $\Delta H^{\circ}_{298} = -20,15 \text{ кДж}$. Исходя из значений S°_{298} соответствующих веществ, определите ΔS°_{298} и ΔG°_{298} для этой реакции. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

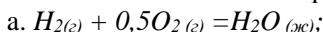
3. Реакция горения ацетилена идет по уравнению $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) + 5/2\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$. Вычислите ΔG° и $\Delta S^{\circ}_{\text{реакц.}}$. Объясните уменьшение энтропии в результате этой реакции.

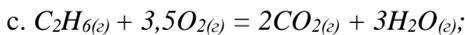
4. Уменьшается или увеличивается энтропии при переходах: а) воды в пар; б) графита в алмаз? Почему? Вычислите S_{298}° для каждого превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропических превращениях.

5. Вычислите изменения энтропии для реакций, протекающих по уравнениям:



6. В каком из следующих процессов следует ожидать наибольшего и наименьшего изменения энтропии:





7. Пользуясь справочными данными, определить стандартную энтропию образования $K_2Cr_2O_{7(k)}$.

8. Рассчитайте величину ΔS°_{298} для процесса $Na_2O_{(m)} + H_2O_{(ж)} = 2NaOH_{(m)}$, используя значения стандартных энтропий веществ

9. На основании стандартных теплот образования ΔH°_{298} и абсолютных стандартных энтропий ΔS°_{298} соответствующих веществ вычислите ΔG°_{298} реакции, протекающей по уравнению: $Pb(m\vartheta) + CuO(m\vartheta) = PbO(m\vartheta) + Cu(m\vartheta)$. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

10. Образование сероводорода из простых веществ протекает по уравнению: $H_{2(газ)} + S_{ромб} = H_2S_{(газ)}$. $\Delta H^\circ_{298} = -20,15$ кДж. Исходя из значений S°_{298} соответствующих веществ, определите ΔS°_{298} и ΔG°_{298} для этой реакции. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

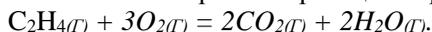
11. Рассчитайте значения ΔG°_{298} следующих реакций и установите, в каком направлении они будут протекать самопроизвольно в стандартных условиях: $NiO(m\vartheta) + Pb(m\vartheta) = Ni(m\vartheta) + PbO(m\vartheta)$.

12. Восстановление Fe_3O_4 оксидом углерода идет по уравнению: $Fe_3O_{4(k)} + CO_{(g)} = 3FeO_{(k)} + CO_{2(g)}$. Вычислите ΔG°_{298} и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях.

13. Вычислите ΔH° , ΔS° и ΔG° реакции, протекающей по уравнению: $TiO_{2(k)} + 2C_{(k)} = Ti_{(k)} + 2CO_{(g)}$. Возможна ли данная реакция при стандартных условиях?

14. Рассчитайте величину ΔS°_{298} для процесса $Na_2O_{(m)} + H_2O_{(ж)} = 2NaOH_{(m)}$, используя значения **стандартных энтропий** веществ

15. Вычислите изменение энтропии в реакции горения этана:

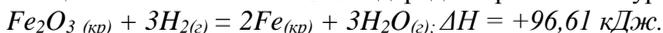


16. Рассчитайте изменение ΔH° , ΔS° и ΔG° в стандартных условиях для реакции образования аммиака из азота и водорода. По величине ΔG° сделайте вывод о направлении процесса.

17. Исходя из значений стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG° реакции, протекающей по уравнению $NH_{3(g)} + HCl_{(g)} = NH_4Cl_{(кр)}$.

Может ли эта реакция при стандартных условиях протекать самопроизвольно?

18. Реакция восстановления Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии $\Delta S = 0,1387$ кДж/(моль•К)? При какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3 ?

19. Вычислите ΔH° , ΔS° и ΔG° химической реакции, протекающей по уравнению: $Fe_2O_3 (кр) + 3C(графит) = 2Fe(кр) + 3CO(г)$. Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 углеродом при температурах 500 и 1000 К?

20. Рассчитать свободную энергию Гиббса, ΔH° , ΔS° для реакции $[Fe_2O_3] + 3(CO) = 2[Fe] + 3(CO_2)$ и величину константы равновесия при 2000 К. Сделать вывод о направлении химической реакции.

21. Рассчитать свободную энергию Гиббса, ΔH° , ΔS° для реакции $[Ca(OH)_2] + (CO_2) = [CaCO_3] + \{ H_2O \}$ и величину константы равновесия при 300 К. Сделать вывод о направлении химической реакции.

22. Рассчитать свободную энергию Гиббса, ΔH° , ΔS° для реакции $[Pb] + [S] + 2(O_2) = [PbSO_4]$ и величину константы равновесия при 825 К. Сделать вывод о направлении химической реакции.

23. Рассчитать свободную энергию Гиббса, ΔH° , ΔS° для реакции $[Cu_2S] + (O_2) = 2[CuO] + (SO_2)$ и величину константы равновесия при 450 К. Сделать вывод о направлении химической реакции.

24. Рассчитать свободную энергию Гиббса, ΔH° , ΔS° для реакции $[Na] + 1/2(O_2) + 1/2(H_2) = [NaOH]$ и величину константы равновесия при 300 К. Сделать вывод о направлении химической реакции.

25. Рассчитать свободную энергию Гиббса, ΔH° , ΔS° для реакции $(SiCl_4) + 2 [Ca(OH)_2] = [SiO_2] + 4(HCl)$ и величину константы равновесия при 800 К. Сделать вывод о направлении химической реакции.

26. Используя стандартные значения энтропии и энтальпии, рассчитайте свободную энергию Гиббса и константу равновесия при $T = 750$ К $(N_2)_g + 3 (H_2)_g = 2 (NH_3)_g$

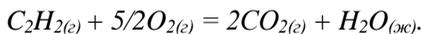
27. Рассчитать энтальпию, энтропию и величину константы равновесия процесса $(N_2)_g + 2 (O_2)_g = 2 (NO_2)_g$ при $T = 200$ К. Сделать вывод о скорости ее протекания.

28. Рассчитать энтальпию, энтропию и величину константы равновесия процесса $(H_2)_g + (I_2)_g = 2 (HI)_g$ при $T = 400$ К. Сделать вывод о направлении химической реакции.

29. При какой температуре наступит равновесие системы:
 $4HCl_{(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(г)} + 2Cl_{2(г)}$; $\Delta H^0 = -114,42$ кДж?

Вычислите ΔG^0 и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях. Чему равно ΔS^0 в этой реакции?

30. Вычислите ΔG^0 и ΔS^0 реакции горения ацетилена:



Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях.

Раздел 5. Химическая кинетика

5.1. Скорость химической реакции

Скорость химической реакции определяется как изменение концентрации любого из веществ (реагента или продукта) в единицу времени, что математически можно выразить:

$$v = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

Размерность гомогенной реакции – моль/(л·с), гетерогенной – моль/(см²·с).

Скорость химической реакции зависит от ряда факторов, из которых важнейшими являются химическая природа реагирующих веществ, их концентрация, температура и присутствие катализатора.

Изучение зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ привело к открытию **закона действия масс** (1867 г.): *скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.*

Если в реакции типа $A + B = C$ концентрацию веществ А и В обозначить через [А] и [В], то выражение для скорости этой реакции будет иметь вид

$$v = k \cdot [A] \cdot [B],$$

где k – константа скорости реакции, величина которой зависит от химических свойств реагирующих веществ и температуры.

Для уравнения типа $mA + nB = C$ выражение скорости реакции имеет вид:

$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n.$$

В выражении для скорости химической реакции коэффициенты в химическом уравнении становятся показателями степени при концентрациях соответствующих веществ.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ справедлива для реакций между газами и реакций, протекающих в растворах. Она не распространяется на реакции с участием твердых веществ, так как в этих случаях реакция происходит не во всем объеме реагирующих веществ, а лишь на поверхности, от размера которой и зависит скорость реакции.

При повышении температуры возрастает скорость движения молекул и соответственно увеличивается число соударений между ними.

Но далеко не каждое столкновение молекул реагирующих веществ приводит к химической реакции между ними. Для того чтобы образовались новые молекулы, необходимо предварительно ослабить или разорвать связи между атомами в молекулах исходных веществ. Для этого требуется затрата определенного количества энергии.

Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы, для того чтобы их столкновение могло привести к образованию нового вещества, называется *энергией активации* данной реакции. Молекулы, обладающие такой энергией, называются *активными молекулами*.

Количество активных молекул при повышении температуры резко увеличивается.

С увеличением температуры увеличивается кинетическая энергия молекул, следовательно, и скорость их движения. Увеличение скорости приводит к увеличению числа столкновений молекул и, как следствие этого, к увеличению скорости реакции. Экспериментально было установлено, что *при увеличении температуры на каждые 10° скорость химической реакции возрастает в два-четыре раза*:

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{10},$$

где V_1 – скорость реакции при температуре T_1 , V_2 – скорость при температуре T_2 . Коэффициент γ называется *температурным коэффициентом скорости* реакции, и его значение для большинства неорганических веществ варьирует от двух до четырех. Эта закономерность носит название *правила Вант-Гоффа*.

5.2. Решение типовых задач

Пример 1. Как изменится скорость реакции $H_2 + Cl_2 = 2HCl$, если концентрация реагентов увеличится в 3 раза?

Решение. Запишем выражение для скорости реакции до и после изменения концентраций реагентов:

$$v_1 = k[H_2] \cdot [Cl_2]; \quad v_2 = k[3H_2] \cdot [3Cl_2].$$

Найдем отношение

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[3H_2] \cdot [3Cl_2]}{k[H_2] \cdot [Cl_2]} = \frac{3^2 k[H_2] \cdot [Cl_2]}{[H_2] \cdot [Cl_2]} = 9.$$

Ответ: скорость реакции возрастет в 9 раз.

Пример 2. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению $2A + B = C$; концентрация вещества А равна 6 моль/л, а вещества В –

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

Решение. Согласно закону действующих масс, скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Следовательно, для уравнения реакции в нашем примере $v = K \cdot C_A^2 \cdot C_B$

Скорость химической реакции в начальный момент равна

$$v = 0,5 \cdot 6^2 \cdot 5 = 90,0 \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{л}}$$

По истечении некоторого времени в реакционной смеси останется 45 % вещества В, т. е. концентрация вещества В станет равной $5 \cdot 0,45 = 2,25$ моль/л. Значит, концентрация вещества В уменьшилась на $5,0 - 2,25 = 2,75$ моль/л.

Так как вещества А и В взаимодействуют между собой в соотношении 2 : 1, то концентрация вещества А уменьшилась на $5,5$ моль/л ($2,75 \cdot 2$) и стала равной $0,5$ моль/л ($6,0 - 5,5$).

Следовательно, $v_2 = 0,5(0,5)^2 \cdot 2,25 = 0,28 \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{л}}$.

Ответ: $0,28 \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{л}}$.

Пример 3. Как изменится скорость химической реакции между азотом и водородом $N_2(z) + 3H_2(z) \rightleftharpoons 2NH_3(z)$, если, не изменяя температуру, уменьшить давление системы в 2 раза?

Решение: По закону действующих масс

$$v = k[N_2][H_2]^3.$$

Для уменьшения давления системы в 2 раза, объем ее следует увеличить в 2 раза. При этом во столько же раз уменьшится концентрация каждого из участвующих в реакции компонентов. Концентрация азота будет равна $[N_2]/2$ и водорода $[H_2]/2$. Скорость химической реакции при этих условиях будет

$$v' = k[N_2/2][H_2/2]^3 = 1/16k[N_2][H_2]^3$$

и соотношение скоростей $\frac{v'}{v} = \frac{k[N_2][H_2]^3}{16k[N_2][H_2]^3} = \frac{1}{16}$

При уменьшении давления в системе в 2 раза скорость химической реакции между азотом и водородом уменьшится в 16 раз.

Ответ: скорость реакции уменьшится в 16 раз.

Пример 4. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2,8. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 20 до 75 °С?

Решение: Поскольку $\Delta t = 55 \text{ }^\circ\text{C}$, то обозначив скорость реакции при 20 и 75 °С соответственно через v и v' , можем записать:

$$v'/v = 2,8^{55/10} = 2,8^{5,5}; \quad 2,8^{5,5} = 287$$

Отсюда, $v'/v = 287$.

Ответ: скорость реакции увеличится в 287 раз.

Пример 5. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 75,24 кДж/моль, а с катализатором – 50,14 кДж/моль. Во сколько раз возрастет скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 25 °С?

Решение: Обозначим энергию активации реакции без катализатора через E_a , а с катализатором – через E'_a ; соответствующие константы скорости реакции обозначим через k и k' . Используя уравнение Аррениуса, находим:

$$\frac{k'}{k} = \frac{e^{-E'_a/RT}}{e^{-E_a/RT}} = e^{(E_a - E'_a)/RT}$$

Отсюда:

$$\ln \frac{k'}{k} = 2,3 \lg \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{RT}; \quad \lg \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{2,3RT}$$

Подставляя в последнее уравнение данные задачи, выражая энергию активации в джоулях и учитывая, что $T = 298 \text{ K}$, получим

$$\lg \frac{k'}{k} = \frac{(75,24 - 50,14) \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = \frac{25,1 \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = 4,4.$$

Окончательно находим: $k'/k = 2,5119 \cdot 10^4$.

Ответ: скорость реакции возрастет в 25119 раз.

5.3. Задания для самостоятельного решения

1. На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы скорость химической реакции возросла в 32 раза? Температурный коэффициент Вант – Гоффа равен 2.

2. При 30 °С скорость химической реакции равна 0,02 моль/л·с. Какова она при: а) 0°С; б) 60 °С, если температурный коэффициент Вант – Гоффа равен 2?

3. Температурный коэффициент Вант – Гоффа равен 3. При 40 °С скорость реакции составляет 0,05 моль/л·с. Какова скорость этой реакции при:

а) 20 °С; б) 70 °С?

4. Во сколько раз возрастет скорость химической реакции при повышении температуры с 10 до 70 °С, если температурный коэффициент Вант – Гоффа равен 3?

5. Рассчитайте, во сколько раз изменится скорость реакции: $2SO_{2(g)} + O_2 = 2SO_{3(g)}$, если концентрации всех исходных веществ увеличить в 3 раза.

6. Температурный коэффициент Вант – Гоффа для химической реакции равен 2. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции при увеличении температуры на 80°

7. В системе $CO + Cl_2 = COCl_2$ концентрацию CO увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию хлора от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?

8. Реакция при 60 °С заканчивается за 1 мин 20 с. Через какой отрезок времени закончится эта реакция при 80°С, если температурный коэффициент Вант – Гоффа равен 2?

9. На сколько градусов следует увеличить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 81 раз? Температурный коэффициент Вант – Гоффа равен 3.

10. Температурный коэффициент Вант – Гоффа равен 2. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции при увеличении температуры на:

а) 20 °С; б) 40 °С.

11. При 25 °С реакция заканчивается за 25 мин, при 45 °С – за 4 мин. Рассчитайте температурный коэффициент Вант – Гоффа.

12. Скорость реакции при 20 °С равна 2 моль/л·с. Вычислить скорость этой реакции при 50 °С, если температурный коэффициент Вант – Гоффа равен 3.

13. Определить температурный коэффициент скорости реакции, если при изменении температуры на 45 °С реакция замедлилась в 25 раз.

14. Во сколько раз следует увеличить концентрацию оксида углерода в системе $2CO = CO_2 + C$, чтобы скорость реакции увеличилась в четыре раза?

15. Константа скорости некоторой реакции при 273К равна 1,17 л·моль⁻¹·с⁻⁴, а при 298К – 6,56 л·моль⁻¹·с⁻¹. Найти температурный коэффициент скорости реакции.

16. Две реакции при 283К протекают с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2,5, второй - 3. Как будут относиться скорости реакций, если первую провести при 350К, а вторую – при 330К?

17. При повышении температуры на 60 °С скорость реакции увеличилась в 4000 раз. Вычислить γ .

18. Во сколько раз следует увеличить давление, чтобы скорость образования NO_2 по реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ возросла в 1000 раз?

19. При повышении температуры на 42°C скорость реакции увеличилась в 320 раз. Вычислить γ .

20. При какой температуре реакция закончится за 45 мин, если при 293К на это требуется 3 часа? Температурный коэффициент скорости реакции равен 3,2.

21. На сколько надо повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 90 раз? Температурный коэффициент равен 2,7.

22. Температурный коэффициент скорости реакции разложения йодистого водорода $2\text{HI} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ равна 2. Найти константу скорости этой реакции при 624К, если при 629К константа скорости равна $8,9 \cdot 10^{-5} \text{ л.моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-4}$.

23. Реакция между оксидом азота (II) и хлором протекает по уравнению $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{NOCl}$. Как изменится скорость реакции при увеличении: а) концентрации оксида азота в два раза; б) концентрации хлора в два раза; в) концентрации обоих веществ в два раза?

24. Скорость химической реакции возросла в 124 раза, $\gamma = 2,8$.

На сколько градусов была повышена температура?

25. Во сколько раз следует увеличить концентрацию водорода в системе $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$, чтобы скорость реакция возросла в 100 раз?

26. На сколько градусов следует повысить температуру системы, чтобы скорость протекающей в ней реакции возросла в 30 раз ($\gamma=2,5$)?

27. Как изменится скорость реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$, если объем системы: а) уменьшить вдвое; б) увеличить втрое?

28. При повышении температуры на 50°C скорость реакции возросла в 1200 раз. Вычислить γ .

29. Во сколько раз надо изменить давление газовой смеси для того, чтобы увеличить скорость реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$ в 27 раз?

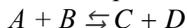
30. Как изменится скорость прямой реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$, если объем газовой смеси уменьшить в 2 раза?

5.4. Химическое равновесие

При протекании химической реакции концентрации исходных веществ уменьшаются. В соответствии с законом действия масс это приводит к уменьшению скорости реакции. Если реакция обратима, то есть может протекать как в прямом, так и в обратном направлении, то с течением времени скорость обратной реакции будет возрастать, так как увеличиваются концентрации продуктов реакции. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, наступает *состояние химического*

равновесия и дальнейшего изменения концентрации, участвующих в реакции веществ, не происходит.

В случае обратимой химической реакции



зависимость скоростей прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций от концентраций реагирующих веществ выражается соотношениями:

$$v_1 = k_1 [A] [B]; \quad v_2 = k_2 [C] [D]$$

В состоянии химического равновесия $v_1 = v_2$, то есть $k_1 [A] [B] = k_2 [C] [D]$. Отсюда:

$$k_1/k_2 = \frac{[C] [D]}{[A] [B]} = K.$$

Здесь K – константа равновесия реакции.

Концентрации, входящие в выражение константы равновесия, называются **равновесными концентрациями**. Константа равновесия – постоянная при данной температуре величина, выражающая соотношение между равновесными концентрациями продуктов реакции (числитель) и исходных веществ (знаменатель). Чем больше константа равновесия, тем «глубже» протекает реакция, тем больше выход ее продуктов.

В химической термодинамике доказывается, что для общего случая химической реакции



можно записать аналогичное выражение для константы равновесия реакции:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

В выражение константы равновесия гетерогенной реакции, как и в выражение закона действия масс, входят только концентрации веществ, находящихся в жидкой или газообразной фазе, так как концентрации твердых веществ остаются, как правило, постоянными.

Катализатор не влияет на значение константы, поскольку он одинаково снижает энергию активации прямой и обратной реакций и поэтому одинаково изменяет скорости прямой и обратной реакций. Катализатор лишь ускоряет достижение равновесия, но не влияет на количественный выход продуктов реакции.

При изменении условий протекания реакции (температуры, давления, концентрации какого-либо из участвующих в реакции веществ) скорости прямого и обратного процессов изменяются неодинаково, и химическое равновесие нарушается. В результате преимущественного протекания реакции в одном из возможных направлений устанавливается состояние нового химического равновесия, отличающееся от исходного. Процесс перехода от одного равновесного состояния к новому равновесию называется **смещением химического равновесия**.

Направление этого смещения подчиняется **принципу Ле Шателье:**
Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие будет ослаблено.

Факторы, влияющие на смещение равновесия:

1. Температура;

Повышение температуры приводит к смещению равновесия в направлении реакции, сопровождающейся поглощением теплоты. Понижение температуры – в направлении выделения тепла.

2. Давление;

Повышение давление вызывает смещение равновесия в направлении уменьшения общего числа молей газообразных веществ и наоборот.

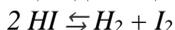
3. Концентрация.

Удаление из системы одного из продуктов реакции ведет к смещению равновесия в сторону прямой реакции; уменьшение концентрации одного из исходных веществ приводит к сдвигу равновесия в направлении обратной реакции. Увеличение концентрации одного из реагентов смещает равновесие в направлении расходования этого продукта.

5.5. Примеры решения типовых задач

Пример 1. При некоторой температуре константа диссоциации йодоводорода на простые вещества равна $6,25 \cdot 10^{-2}$. Какой процент HI диссоциирует при этой температуре?

Решение: Уравнение реакции диссоциации HI:



Обозначим начальную концентрацию HI через C моль/л. Если к моменту наступления равновесия из каждых C молей йодоводорода диссоциировано x молей, то при этом, согласно уравнению реакции, образовалось $0,5x$ моль H_2 и $0,5x$ моль I_2 . Таким образом, равновесные концентрации составляют

$$[\text{HI}] = (C - x) \text{ моль/л}; \quad [\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,5x \text{ моль/л.}$$

Подставим эти значения в выражение константы равновесия реакции:

$$K = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}; \quad 6,25 \cdot 10^{-2} = \frac{0,5x \cdot 0,5x}{(C - x)^2}.$$

Извлекая из обеих частей уравнения квадратный корень, получим $0,25 = 0,5x/(C - x)$, откуда $x = 0,333 C$.

Таким образом, к моменту наступления равновесия диссоциировало 33,3% исходного количества йодоводорода.

Ответ: 33,3 % йодоводорода.

Пример 2. В системе $A_{(г.)} + 2B_{(г.)} = C_{(г.)}$ равновесные концентрации равны: $[A] = 0,06$ моль/л; $[B] = 0,12$ моль/л; $[C] = 0,216$ моль/л. Найти константу равновесия реакции и исходные концентрации веществ A и B .

Решение: Константа равновесия данной реакции выражается уравнением

$$K = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]^2}.$$

Подставляя в него данные задачи, получаем

$$K = \frac{0,216}{0,06 \cdot (0,12)^2} = 250.$$

Для нахождения исходных концентраций веществ A и B учтем, что, согласно уравнению реакции, из 1 моль A и 2 моль B образуется 1 моль C . Поскольку по условию задачи в каждом литре системы образовалось 0,216 моль вещества C , то при этом было израсходовано 0,216 моль A и $0,216 \cdot 2 = 0,432$ моль B .

Исходные вещества	A	B	C
Равновесные концентрации	$[A]_p = 0,06$ моль/л	$[B]_p =$ 0,12 моль/л	$[C]_p =$ 0,216 моль/л
Соотношение реагирующих веществ	1	2	1
Количество израсходованного/образовавшегося вещества в 1 л	0,216	$0,216 \cdot 2 =$ 0,432	0,216
Исходные концентрации	$[A]_0 = 0,06 +$ $0,216 =$ 0,276 моль/л	$[B]_0 = 0,12 +$ $0,432 =$ 0,552 моль/л	0

Ответ: исходные концентрации равны: $[A]_0 = 0,276$ моль/л; $[B]_0 = 0,552$ моль/л.

Пример 3. Для обратимой реакции $I_{2(г.)} + H_{2(г.)} \rightleftharpoons 2HI$ определите равновесные концентрации H_2 и I_2 , если их исходные концентрации были соответственно (моль/л): 0,1 и 0,2, а равновесная концентрация $HI = 0,1$ моль/л.

Решение: К моменту равновесия концентрации исходных веществ понизятся, а продукта реакции – увеличатся. Поэтому равновесные концентрации можно рассчитать, как разность: Равновесная концентрация = исходная концентрация – расход вещества на образование продукта реакции.

Расход водорода находим на основании уравнения реакции:

на образование 2 моль HI расходуется 1 моль H_2
 0,1 моль - x

$$x = \frac{0,1 \cdot 1}{2} = 0,05 \text{ моль}$$

$$[\text{H}_2] = 0,1 - 0,05 = 0,05 \text{ моль/л}$$

Аналогично определяем расход и равновесную концентрацию I_2 :
 на образование 2 моль HI расходуется 1 моль I_2

$$0,1 \text{ моль} - y$$

$$y = \frac{0,1 \cdot 1}{2} = 0,05 \text{ моль}$$

$$[\text{I}_2] = 0,2 - 0,05 = 0,15 \text{ моль/л}$$

Ответ: равновесные концентрации веществ (моль/л) равны:
 $[\text{H}_2] = 0,05$; $[\text{I}_2] = 0,15$

Пример 4. Константа равновесия гомогенной системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ при некоторой температуре равна 0,1. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 и 0,08 моль/л. Вычислите равновесную и исходную концентрации азота.

Решение: Уравнение реакции имеет вид: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

Обозначим равновесную концентрацию N_2 через x моль/л. Выражение константы равновесия данной реакции имеет вид:

$$K_p = \frac{k_2}{k_1} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$$

Подставим в выражение константы равновесия данные задачи и найдём концентрацию N_2

$$0,1 = \frac{(0,08)^2}{x \cdot (0,2)^3} = \frac{0,0064}{x \cdot 0,008};$$

$$0,1(x \cdot 0,008) = 0,0064;$$

$$0,0008x = 0,0064; x = 8 \text{ моль/л.}$$

Для нахождения исходной концентрации N_2 , учтем, что, согласно уравнению реакции, на образование 1 моль NH_3 затрачивается $\frac{1}{2}$ моль N_2 . Поскольку по условию задачи в каждом литре системы образовалось 0,08 моль NH_3 , то при этом было израсходовано

$$0,08 \cdot \frac{1}{2} = 0,04 \text{ моль } \text{N}_2.$$

Таким образом, искомая исходная концентрация N_2 равна:

$$[\text{N}_2]_{\text{исх}} = [\text{N}_2]_{\text{р}} + 0,04 = 8 + 0,04 = 8,04 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $[\text{N}_2]_{\text{р}} = 8 \text{ моль/л}$; $[\text{N}_2]_{\text{исх}} = 8,04 \text{ моль/л.}$

Пример 5. Константа равновесия реакции $FeO_{(тв.)} + CO_{(г)} \rightleftharpoons Fe_{(тв.)} + CO_{2(г)}$ при некоторой температуре равна 0,5. Найти равновесные концентрации CO и CO_2 , если начальные концентрации этих веществ составляли: $[CO] = 0,05 \text{ моль/л}$, $[CO_2] = 0,01 \text{ моль/л}$.

Решение: Уравнение реакции имеет вид: $FeO_{(тв.)} + CO_{(г)} \rightleftharpoons Fe_{(тв.)} + CO_{2(г)}$

$K_p = 0,5$. Начальные концентрации $[CO] = 0,05 \text{ моль/л}$; $[CO_2] = 0,01 \text{ моль/л}$. По мере течения реакции концентрация исходных веществ уменьшается, а концентрация продуктов реакции увеличивается. Изменение концентрации идет в строгом соответствии со стехиометрическими соотношениями, которые берутся из уравнения реакции, примем изменение концентрации $[CO]$ до равновесия равному x моль/л тогда в момент равновесия его концентрация станет $(0,05 - x)$, а у CO_2 увеличится на x , то есть будет $(0,01 + x)$. Коэффициенты в уравнении одинаковы $n(CO) = n(CO_2)$. Для момента равновесия концентрации взяты равновесны.

Запишем выражение константы равновесия для реакции, получим:

$$\begin{aligned} K &= [CO_2]/[CO]; \\ 0,5 &= (0,01 + x)/(0,05 - x); \\ 0,01 + x &= 0,5(0,05 - x); \\ 0,01 + x &= 0,025 - 0,5x; \\ x + 0,5x &= 0,025 - 0,01; \\ 1,5x &= 0,015; \\ x &= 0,01. \end{aligned}$$

Таким образом, $x = 0,01 \text{ моль/л}$. Отсюда в момент равновесия равновесные концентрации будут равны:

$$[CO_2]_{\text{равн.}} = 0,01 + 0,01 = 0,02 \text{ моль/л};$$

$$[CO]_{\text{равн.}} = 0,05 - 0,01 = 0,04 \text{ моль/л}.$$

Ответ: $[CO_2]_{\text{равн.}} = 0,02 \text{ моль/л}$; $[CO]_{\text{равн.}} = 0,04 \text{ моль/л}$.

5.6. Задания для самостоятельного решения

1. Из двух молей CO и двух молей Cl_2 образовалось при некоторой температуре 0,45 моль $COCl_2$. Вычислить константу равновесия системы $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$.

2. Равновесие реакции $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ установилось при концентрациях (моль/л) $[NO_2] = 0,02$; $[NO] = 0,08$; $[O_2] = 0,16$. Вычислить константу равновесия этой реакции.

3. Вычислить константу равновесия обратимой реакции $CO + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$, если при равновесии концентрации всех веществ оказались следующими (моль/л): $[CO_2] = 0,02$; $[H_2] = 0,005$; $[CO] = 0,015$; $[H_2O] = 0,015$.

4. Вычислить константу равновесия системы $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, если в состоянии равновесия концентрация аммиака составляет 0,4 моль/л, азота 0,03 моль/л, а водорода 0,10 моль/л.

5. В начальный момент протекания реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, концентрации были равны (в моль/л): $[N_2] = 1,2$, $[H_2] = 2,2$ и $[NH_3] = 0$. Чему равны концентрации азота и водорода в момент достижения концентрации аммиака 0,4 моль/л?

6. Исходные концентрации оксида азота (II) и хлора в системе $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$ составляют соответственно 0,5 моль/л и 0,2 моль/л. Вычислить константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20 % оксида азота (II).

7. Начальные концентрации в реакции $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ равны (моль/л): $[CO] = 0,2$; $[H_2O_{\text{газ}}] = 0,4$; $[CO_2] = 0,3$ и $[H_2] = 0,1$. Вычислить концентрации всех участвующих в реакции веществ после того, как прореагировало 40 % CO .

8. Вычислить константу равновесия реакции $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$, происходящей в сосуде объемом 2 л, если первоначальные количества веществ были следующие: 0,2 г H_2 , 0,127 г J_2 и к моменту равновесия прореагировало 20 % водорода.

9. При некоторой температуре 10 % молекул йода распалось на атомы; определить константу равновесия для данной температуры, если один моль йода находится в сосуде емкостью V литров.

10. В замкнутом сосуде протекает обратимый процесс диссоциации: $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$. Начальная концентрация PCl_5 равна 2,4 моль/л. Равновесие установилось после того, как 33,3 % PCl_5 диссоциировало. Вычислить константу равновесия.

11. В замкнутом сосуде при некоторой температуре протекает обратимая реакция $CO + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons H_2 + CO_2$. В данном случае равновесие установилось при следующих концентрациях участвующих в реакции, веществ: $[CO] = 0,04$, $[H_2O_{(г)}] = 0,16$, $[H_2] = 0,08$ и $[CO_2] = 0,08$ моль/л. Вычислить константу равновесия и определить первоначальные концентрации CO и H_2O (учесть, что в начале реакции концентрации H_2 и CO_2 были равны нулю).

12. Реакция идет по уравнению $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$. В некоторый момент времени концентрации были: $[H_2] = 0,049$, $[J_2] = 0,024$ и $[HJ] = 0,01$ моль/л. Найти концентрации участвующих в реакции веществ в момент, когда концентрация водорода уменьшится 0,012 моль/л.

13. При нагревании смеси углекислого газа и водорода в закрытом сосуде устанавливается равновесие $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$. Константа равновесия при некоторой температуре равна 1. Сколько процентов CO_2

превратятся в CO , если смешать 1 моль CO_2 и 2 моль H_2 при этой температуре?

14. Константа равновесия обратимой реакции $A + B \rightleftharpoons C + D$ равна $1/3$. Вычислить равновесные концентрации веществ A, B, C и D (моль/л), если начальные концентрации равны: $[A] = 2$ моль/л и $[B] = 4$ моль/л.

15. Обратимая реакция, выражается уравнением $A + B \rightleftharpoons C + D$, константа равновесия равна 1. Начальные концентрации: $[A] = 3$ моль/л и $[B] = 2$ моль/л. Вычислить равновесные концентрации всех участвующих в реакции веществ.

16. Константа равновесия системы $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ при некоторой температуре равна 1. Вычислить процентный состав смеси в состоянии равновесия, если начальные концентрации CO и H_2 составляли по 1 моль/л.

17. При некоторой температуре равновесные концентрации реакции $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ составляли соответственно $[SO_2] = 0,04$ моль/л, $[O_2] = 0,06$ моль/л, $[SO_3] = 0,02$ моль/л. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации оксида серы (IV) и кислорода.

18. Равновесие реакции $4HCl(g) + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O(g) + 2Cl_2$ установилось при следующих концентрациях: $[H_2O](g) = [Cl_2] = 0,14$, $[HCl](g) = 0,2$ и $[O_2] = 0,32$ моль/л. Вычислить константу равновесия и начальную концентрацию кислорода.

19. Константа равновесия системы $2N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2N_2O$ равна 1,21. Равновесные концентрации: $[N_2] = 0,72$ и $[N_2O] = 0,84$ моль/л. Найти начальную и равновесную концентрации кислорода.

20. Равновесные концентрации веществ в обратимой реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ составляют (моль/л): $[N_2] = 4$; $[H_2] = 9$; $[NH_3] = 6$. Вычислить исходные концентрации азота и водорода и константу равновесия.

21. Равновесные концентрации веществ обратимой реакции $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ составляют (моль/л): $[SO_2] = 0,0002$; $[O_2] = 0,004$; $[SO_3] = 0,003$. Найти исходные концентрации кислорода и сернистого газа. Вычислить константу равновесия.

22. Вычислить начальные концентрации хлора и оксида углерода, а также константу равновесия реакции $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$, если равновесные концентрации (моль/л): $[Cl_2] = 0,3$, $[CO] = 0,2$; $[COCl_2] = 1,5$.

23. Определить равновесную концентрацию водорода в системе $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$, если исходная концентрация HI составляла 0,05 моль/л, а константа равновесия равна 0,02.

24. Константа равновесия реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ равна 0,1. Рав-

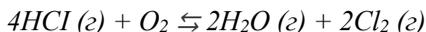
новесные концентрации $[H_2] = 0,2$ моль/л и $[NH_3] = 0,08$ моль/л. Вычислить начальную и равновесную концентрации азота.

25. Найти равновесные концентрации водорода и йода в системе $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HI$, если их начальные концентрации составляли соответственно 0,5 и 1,5 моль/л соответственно, а равновесная концентрация $[HI]$ равна 0,8 моль/л.

26. Исходные концентрации монооксида углерода и водяного пара в системе: $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ составляли соответственно 0,09 и 0,03 моль/л. К моменту равновесия прореагировало 22 % CO . Найдите равновесные концентрации остальных участников реакции и константу равновесия

27. Вычислить равновесные концентрации $[H_2]$ и $[I_2]$, если их начальные концентрации составляли по 0,08 моль/л, а равновесная концентрация $[HI] = 0,04$ моль/л. Вычислить константу равновесия.

28. Равновесие гомогенной системы



установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моли/л): $[H_2O]_P = 0,14$; $[Cl_2]_P = 0,14$; $[HCl]_P = 0,20$; $[O_2]_P = 0,32$.

Вычислите исходные концентрации хлороводорода и кислорода.

29. Константа равновесия гомогенной системы $CO (г) + H_2O (г) \rightleftharpoons CO_2 (г) + H_2 (г)$ при некоторой температуре равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные концентрации: $[CO] = 0,10$ моль/л; $[H_2O] = 0,40$ моль/л.

30. При некоторой температуре константа равновесия системы $PCl_3 + H_2 \rightleftharpoons PCl_5$ равна 2. Определить равновесную концентрацию $PCl_5(r)$, если начальные концентрации PCl_3 , H_2 и PCl_5 составляли соответственно 3, 2, 0 моль/л.

Раздел 6. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов

Коллигативные свойства – это свойства, которые у идеальных растворов зависят только от концентрации растворенных частиц и не зависят от их природы. Сюда относятся осмотическое давление p , понижение давления пара Δp , повышение температуры кипения ΔT_k , понижение температуры замерзания ΔT_z .

6.1. Первый закон Рауля

Первый закон Рауля связывает давление насыщенного пара над раствором с его составом; он формулируется следующим образом:

Парциальное давление насыщенного пара компонента раствора прямо пропорционально его мольной доле в растворе, причем коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом. $P = P_0 \chi$,

где P – парциальное давление пара компонента, P_0 – давление пара над чистым компонентом, χ – мольная доля компонента в растворе. Отношение разности давления пара чистого растворителя и парциального давления его пара над раствором называется относительным понижением парциального давления пара растворителя над раствором: $(P_0 - P)/P_0$.

Для бинарного раствора, состоящего из компонентов А и В (компонент А считаем растворителем) удобнее использовать другую формулировку:

Относительное понижение парциального давления пара растворителя над раствором не зависит от природы растворенного вещества и равно его мольной доле в растворе.

Математическим выражением закона Рауля в данном случае является уравнение: $(P_0 - P)/P_0 = \chi_B$,

где $\chi_B = (1 - \chi)$ – мольная доля растворенного вещества.

Растворы, для которых выполняется закон Рауля, называются идеальными.

6.2. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Навеска вещества массой 12,42 г растворена в воде объемом 500 мл. Давление пара полученного раствора при 25 °С равно 3297,8 Па. Рассчитать молярную массу растворенного вещества?

Решение. Для определения молярной массы растворенного вещества M_1 надо вычислить количество молей растворенного вещества ν_1 , пользуясь законом Рауля:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = x = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2},$$

где p – давление пара над раствором;

p^0 – давление пара над чистой водой, его значение при 25 °С равно 3306 Па;

$$\nu_2 = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{500}{18} = 27,78 \text{ моль, после подстановки в закон Рауля получим:}$$

$$\frac{3306 - 3297,8}{3306} = \frac{\nu_1}{\nu_1 + 27,78}; \text{ отсюда } \nu_1 = \nu(\text{вещества}) = 0,069 \text{ моль;}$$

$$M_1 = \frac{m_1}{\nu_1} = \frac{12,42}{0,069} = 180 \text{ г/моль.}$$

Ответ: 180 г/моль

6.3. Повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем

Жидкость может испаряться с поверхности при любой температуре (T). А $T_{\text{кип}}$ – это температура, при которой возникают стабильные пузырьки пара внутри жидкости, т.е. при которой давление насыщенного пара равно внешнему давлению (известно, что в горах вода кипит ниже 100 °С). Если давление насыщенного пара над раствором меньше, чем над растворителем, то, чтобы довести его до атмосферного, требуется более высокая T , то есть $T_{\text{кип}}$ раствора выше. Рауль установил, что **для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения пропорционально концентрации раствора:**

$$\Delta t_{\text{кип}} = E_{\text{эб}} \cdot C_m,$$

где $\Delta t_{\text{кип}}$ – повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя, C_m – моляльная концентрация раствора, $E_{\text{эб}}$ – эбуллиоскопическая постоянная, зависящая только от природы растворителя, но не зависящая от природы растворенного вещества. Для воды $E_{\text{эб}} = 0,52$.

6.4. Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем.

Температура замерзания (кристаллизации, плавления) – это температура, при которой жидкость находится в равновесии с собственными кристаллами. Выше этой температуры кристаллы нестабильны и плавятся, ниже – жидкость нестабильна и кристаллизуется (хотя в отсутствие зародышей кристаллизация переохлажденной жидкости может задержаться).

Следовательно, при этой температуре равны давления насыщенного пара над жидкостью и над кристаллами (они ведь тоже испаряются).

С увеличением концентрации растворенных веществ температура начала кристаллизации жидкого раствора понижается при условии, что кристаллизуется чистый растворитель.

$$\Delta t_{\text{зам.}} = K C_m,$$

где $\Delta t_{\text{зам.}}$ – понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя, C_m – моляльная концентрация раствора, K – криоскопическая постоянная, зависящая только от природы растворителя, но не зависящая от природы растворенного вещества. Для воды $K = 1,86$.

6.5. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Вычислите температуру кристаллизации раствора мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, содержащего 5 г мочевины в 150 г воды. Криоскопическая константа воды $1,86^\circ\text{C}$.

Решение. $M((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = 60 \text{ г/моль}$.

По закону Рауля, понижение температуры кристаллизации и повышение температуры кипения раствора (Δt) по сравнению с температурами кристаллизации и кипения растворителя выражаются уравнениями:

$$\Delta t_x = E \frac{m_1 \cdot 1000}{m_2 \cdot M}; \quad \Delta t_z = K \frac{m_1 \cdot 1000}{m_2 \cdot M}, \text{ где}$$

E – эбуллиоскопическая константа; K – криоскопическая константа; m_1 – масса растворенного вещества; m_2 – масса растворителя; M – молярная масса растворенного вещества; Δt_z – понижение температуры замерзания раствора. Тогда понижение температуры кристаллизации раствора мочевины равно:

$$\Delta t_z = K \frac{m_1 \cdot 1000}{m_2 \cdot M} = 1,86 \frac{5 \cdot 1000}{60 \cdot 150} = 1,03^\circ$$

Вода кристаллизуется при 0 °С, следовательно, температура кристаллизации раствора мочевины равна:

$$T_3 = 0 - 1,03 = -1,03 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Ответ: -1,03 °С.

Пример 2. Раствор, содержащий 3,04 г камфоры $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ в 100 г бензола, кипит при 80,714 °С. Температура кипения бензола равна +80,2 °С. Вычислите эбулиоскопическую константу бензола.

Решение. Повышение температуры кипения равно:

$$\Delta t_k = 80,714 - 80,2 = 0,5140.$$

$$M(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}) = 152 \text{ г/моль}.$$

Эбулиоскопическую константу камфоры вычислим, используя уравнение Рауля:

$$\Delta t_k = E \frac{m_1 \cdot 1000}{m_2 \cdot M}, \text{ где}$$

E – эбулиоскопическая константа; m_1 – масса растворенного вещества; m_2 – масса растворителя; M – молярная масса растворенного вещества; Δt_k – повышение температуры кипения раствора.

Отсюда

$$E = \frac{\Delta t_k \cdot M \cdot m_2}{m_1 \cdot 1000} = \frac{0,514 \cdot 152 \cdot 100}{3,04 \cdot 1000} = 2,57^\circ$$

Ответ: 2,57 °С.

Пример 3. Вычислите температуру кипения 5%-ного раствора нафталина C_{10}H_8 в бензоле. Температура кипения бензола 80,2 °С. Эбулиоскопическая константа его 2,57°.

Решение. $M(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 128 \text{ г/моль}.$

По закону Рауля, раствор закипает при более высокой температуре, так как концентрация молекул растворителя в нем всегда ниже, чем в чистом растворителе, и давление насыщенного пара раствора достигает атмосферного при более высокой температуре. Выражается это уравнением:

$$\Delta t_k = E \frac{m_1 \cdot 1000}{m_2 \cdot M}, \text{ где}$$

повышение температуры кипения раствора нафталина равно:

$$\Delta t_k = \frac{2,57 \cdot 5 \cdot 1000}{128 \cdot 95} = 1,05^\circ$$

Следовательно, температура кипения раствора

$$t_{\text{кин}}(\text{ра-ра}) = t(\text{ра-ля}) + \Delta t_k = 80,2 + 1,05 = 81,25 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Ответ: 81,25 °С.

Пример 4. Вычислите массовую долю (%) водного раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ зная, что температура кристаллизации раствора $-0,93$ С. Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$.

Решение. Температура кристаллизации чистой воды равна 0 °С, следовательно,

$$t_3 = 0 - (-0,93) = +0,930. \quad M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342 \text{ г/моль.}$$

Находим массу $C_{12}H_{22}O_{11}$, приходящуюся на 1000 г воды используя формулу:

$$\Delta t_3 = K \frac{m_1 \cdot 1000}{m_2 \cdot M},$$

Тогда с учетом того, что m_2 равно 1000 г, получим

$$\Delta t_3 = \frac{K \cdot m_1}{M}; \quad m_1 = \frac{\Delta t_3 \cdot M}{K} = \frac{0,93 \cdot 342}{1,86} = 171 \text{ г.}$$

Общая масса раствора, содержащего 171 г сахара, составляет $1000 + 171 = 1171$ г. Процентное содержание сахара в данном растворе находим из соотношения:

$$\omega\% = \frac{m(B) \cdot 100\%}{m(ра - ра)}; \quad \omega\% = \frac{171 \cdot 100\%}{1171} = 14,6\%, \text{ где}$$

$m(B)$ – масса растворенного вещества $m(\text{смеси})$; $m(ра - ра)$ – масса раствора, которая составляет сумму масс растворителя и растворенного вещества

Ответ: 14,6 %.

Пример 5. Какую массу анилина $C_6H_5NH_2$ следует растворить в 50 г этилового эфира, чтобы температура кипения раствора была выше температуры кипения этилового эфира на $0,53^\circ$. Эбулиоскопическая константа этилового эфира $2,12^\circ$.

Решение. Для расчета используем уравнение:

$$\Delta t_K = E \frac{m_1 \cdot 1000}{m_2 \cdot M}, \text{ где}$$

E – эбулиоскопическая константа;

m_1 – масса растворенного вещества, 5 г;

m_2 – масса растворителя 95г;

M – молярная масса растворённого вещества [$M(C_6H_5NH_2) = 93 \text{ г/моль}$];

Δt_K – повышение температуры кипения раствора.

$$m_1 = \frac{\Delta t_K \cdot M \cdot m_2}{E \cdot 1000} = \frac{0,53 \cdot 93 \cdot 50}{2,12 \cdot 1000} = 1,16 \text{ г}$$

Ответ: 1,16 г.

6.6. Осмотическое давление

Явление самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор называется **осмосом**.

Осмотическое давление равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при данной температуре, занимало тот же объем, который занимает раствор (закон и уравнение Вант–Гоффа).

$$P_{\text{осм}} = C_M RT$$

Таким образом, **величина осмотического давления раствора пропорциональна концентрации (молярной) растворенного в нем вещества**.

С учетом того, что $C_M = n/V$ получаем: $P_{\text{осм}} = n \cdot R \cdot T/V$ или

$$P_{\text{осм}} \cdot V = n \cdot R \cdot T,$$

где n – количество растворенного вещества, моль;

V – объем раствора, м³;

R – молярная газовая постоянная, равная 8,3144 Дж/(моль·К).

Полученное уравнение по форме напоминает уравнение состояния идеального газа Клапейрона – Менделеева.

6.7. Примеры решения типовых задач

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

Решение. Осмотическое давление раствора определяют согласно закону Вант–Гоффа:

$P_{\text{осм}} = n \cdot R \cdot T/V$. В 1,4 л раствора содержится 63 г глюкозы, молярная масса которой равна 180,16 г/моль. Следовательно, в 1,4 л раствора содержится $n = 63/180,16 = 0,35$ моль глюкозы.

Осмотическое давление этого раствора глюкозы:

$$P_{\text{осм}} = \frac{0,35 \cdot 8,3144 \cdot 273 \cdot 1000}{1,4} = 5,67 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Ответ: $5,67 \cdot 10^5 \text{ Па}$

Пример 2. Для определения относительной молекулярной массы вещества, являющегося неэлектролитом, его навеска массой 1,764 г была растворена в воде, и объем раствора доведен до 100 мл. Измеренное осмотическое давление раствора оказалось равным $2,38 \cdot 10^5$ Па при 20 °С. Рассчитайте молярную массу указанного вещества.

Решение. В растворе объемом 1 м³ масса вещества составляет 17640 г. Из уравнения Вант–Гоффа, подставляя в это выражение экспериментальные данные, получим:

$$M = \frac{mRT}{P_{\text{осм}}V} = \frac{17640 \cdot 8,31 \cdot (273 + 20)}{2,38 \cdot 10^5 \cdot 1} = 180 \text{ г/моль.}$$

Ответ: 180 г/моль.

Пример 3. Определите осмотическое давление при 37 °С в растворе с молярной концентрацией NaCl 0,16 моль/л. Будет ли этот раствор изотоничен плазме крови? Изотонический коэффициент NaCl равен 1,95.

Решение:

$$P_{\text{осм}} = i \cdot C (\text{NaCl}) \cdot R \cdot T; T = 273 + 37 = 310 \text{ K}$$

$$P_{\text{осм}} = 1,95 \cdot 0,16 \text{ моль/л} \cdot 8,31 \text{ кПа} \cdot \text{л/моль} \cdot \text{K} \cdot 310 \text{ K} = 803,7 \text{ кПа}$$

Осмотическое давление близко плазме крови, раствор изотоничен плазме крови.

Ответ: 803,7 кПа.

6.8. Задания для самостоятельного решения

1. Раствор камфоры массой 0,522 г в 17 г эфира кипит при температуре на 0,461 °С выше, чем чистый эфир. Эбуллиоскопическая константа эфира 2,16 °С. Определите молекулярную массу камфоры.

2. В 100 г воды содержится 2,3 г неэлектролита. Раствор обладает при 25 °С осмотическим давлением, равным 618,5 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора принять равной 1 г/см³.

3. Вычислите осмотическое давление раствора, содержащего 90,08 г глюкозы C₆H₁₂O₆ в 4 л раствора при 27°С.

4. Найдите осмотическое давление при 0 °С для раствора, содержащего в 1 л 18,4 г глицерина C₃H₈O₃.

5. Рассчитайте осмотическое давление раствора неэлектролита, содержащего 1,52·10²³ молекул его в 0,5 л раствора при 0 и при 30 °С.

6. В 1 л раствора при 25 °С содержится 6,84 г сахара C₁₂H₂₂O₁₁ и 1/38 г этилового спирта C₂H₅OH. Каково осмотическое давление раствора?

7. Вычислите криоскопическую константу уксусной кислоты, зная, что раствор, содержащий 3,56 г антрацена C₁₄H₁₀ в 100 г уксусной кислоты, кристаллизуется при 15,718 °С. Температура кристаллизации уксусной кислоты 16,65 °С.

8. Равные массовые количества камфары C₁₀H₁₆O и нафталина C₁₀H₈ растворены в одинаковых количествах бензола. Какой из растворов кипит при более высокой температуре?

9. Вычислите температуру кристаллизации раствора мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, содержащего 5 г мочевины в 150 г воды. Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$.

10. Вычислите температуру кипения 5%-ного раствора нафталина C_{10}H_8 в бензоле. Температура кипения бензола $80,2^\circ\text{C}$. Эбуллиоскопическая константа его $2,57^\circ$.

11. Вычислите температуру кристаллизации 2%-ного раствора этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$.

12. Вычислите массовую долю водного раствора глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, зная, что этот раствор кипит при $100,39^\circ\text{C}$. Эбуллиоскопическая константа воды $0,52$ град.

13. Вычислите мольную массу неэлектролита, зная, что раствор, содержащий 2,25 г этого вещества в 250 г воды, кристаллизуется при $-0,279^\circ\text{C}$. Криоскопическая константа воды $1,86$ град.

14. Раствор, содержащий 25,65 г некоторого неэлектролита в 300 г воды, кристаллизуется при $-0,465^\circ\text{C}$. Вычислите молярную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды $1,86$ град.

15. Температура кристаллизации раствора, содержащего 66,3 г некоторого неэлектролита в 500 г воды, равна $-0,558^\circ\text{C}$. Вычислите молярную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды $1,86$ град.

16. Сколько граммов анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ следует растворить в 50 г этилового эфира чтобы температура кипения раствора была выше температуры кипения этилового эфира на $0,53^\circ\text{C}$. Эбуллиоскопическая константа этилового эфира $2,12$ град.

17. Сколько граммов мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ следует растворить в 75 г воды, чтобы температура кристаллизации понизилась на $0,465^\circ\text{C}$? Криоскопическая константа воды $1,86$ град.

18. Вычислите массовую долю глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в водном растворе, зная, что этот раствор кипит при $100,26^\circ\text{C}$. Эбуллиоскопическая константа воды $0,52$ град.

19. Сколько граммов фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ следует растворить в 125 г бензола, чтобы температура кристаллизации раствора была ниже температуры кристаллизации бензола на $1,7^\circ\text{C}$? Криоскопическая константа бензола $5,1$ град.

20. Вычислить осмотическое давление 25%-ного раствора сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ при 15°C (плотность $1,105$ г/мл).

21. 1 мм³ раствора содержит 10^{15} молекул растворенного вещества. Вычислить осмотическое давление раствора при 0°C . В каком объеме раствора содержится 1 моль растворенного вещества?

22. Из 342 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ и воды приготовлено 22,4 л раствора. Чему равно осмотическое давление при $0\text{ }^{\circ}C$?

23. Вычислите осмотическое давление 5%-ного раствора ацетона $(CH_3)_2CO$ в воде при $0\text{ }^{\circ}C$. Плотность раствора 0,90 г/мл.

24. Вычислить осмотическое давление раствора при $17\text{ }^{\circ}C$, если 1 л его содержит 18,4 г глицерина $C_3H_8O_3$.

25. Сколько граммов глюкозы $C_6H_{12}O_6$ содержится в 200 мл раствора, осмотическое давление которого при $37\text{ }^{\circ}C$ составляет 810,4 кПа?

26. Осмотическое давление раствора, в 250 мл которого содержится 0,66 мочевины, равно 111,1 кПа при $33\text{ }^{\circ}C$. Вычислите молекулярную массу мочевины.

27. Опытным путем найдено, что осмотическое давление раствора, содержащего 5 г гемоглобина (белковое вещество крови) на 100 мл раствора, при $27\text{ }^{\circ}C$ равно 13,65 мм рт.ст. Вычислить молекулярную массу гемоглобина.

28. В 7 л раствора содержится 24,4 г неэлектролита. Осмотическое давление раствора при $0\text{ }^{\circ}C$ равно 1,3 атм. Вычислить молекулярную массу неэлектролита.

29. Раствор сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ при $0\text{ }^{\circ}C$ имеет осмотическое давление, равное 144 мм рт.ст. Сколько граммов сахара содержится в 1 л такого раствора?

30. Осмотическое давление раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при $0\text{ }^{\circ}C$ равно 4,48 атм. Какова молярность такого раствора? Сколько граммов глюкозы содержит 1 л этого раствора?

Раздел 7. Растворы и реакции в водных растворах

7.1. Растворы

Гомогенные системы, в которых диспергируемое вещество распадается до отдельных ионов и молекул (размер частиц диспергируемого вещества составляет $10^{-10} - 10^{-9}$ м) называются **растворами**. «Гомогенные» в определении раствора означает, что компоненты раздроблены до отдельных молекул, атомов или ионов и эти частицы равномерно перемешаны. Простейшие составные части раствора, которые могут быть выделены в чистом виде, называются **компонентами** раствора. Обычно компонент, находящийся в избытке, считают **растворителем**, а остальные – **растворенными веществами**.

Раствор, находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества, называется **насыщенным**.

Растворимость – это концентрация насыщенного раствора. Для данных условий это константа. Растворимость часто выражают количеством граммов растворяемого вещества в 100 г растворителя в данных условиях (температура, давление).

Раствор, концентрация которого меньше растворимости – **ненасыщенный**. Он не находится в равновесии с растворяемым веществом: если добавлять это вещество, оно будет растворяться, пока раствор не станет насыщенным или пока оно не закончится.

Раствор, концентрация которого больше растворимости – **пересыщенный**. Он тоже не находится в равновесии с растворяемым веществом: если добавить хоть немного этого вещества, оно послужит затравкой, на которой начнется быстрое выделение избытка этого вещества из раствора, пока его концентрация не понизится до равновесной (до растворимости). Такой процесс могут вызвать и частицы других веществ (пыль) и встряхивание. Это необратимый процесс – переход системы из неравновесного состояния в равновесное.

7.2. Способы выражения концентраций

Концентрацией раствора называется количество растворенного вещества, содержащееся в определенном количестве раствора или растворителя.

7.2.1. Массовая доля растворенного вещества (ω – дубль-вэ)

Выражается в долях единицы, процентах (%), миллионных долях (млн^{-1}). Массовая доля численно равна отношению массы растворенного вещества m_1 к общей массе раствора:

$$\omega(X) = \frac{m_1(X)}{m_{p-pa}} \cdot 100 \%$$

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Вычислить концентрацию раствора хлорида натрия, приготовленного растворением 12,8 г соли в 250 см^3 воды.

Решение. $m_{\text{в}} = 12,8 \text{ г}$ $m_{\text{р}} = 250 + 12,8 = 262,8 \text{ г}$

$$\omega(X) = \frac{12,8}{262,8} \cdot 100 \% = 4,87 \%$$

Ответ: 4,87%

Пример 2. В 258,3 г воды растворили 41,7 г кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Определить массовую долю FeSO_4 в полученном растворе.

Решение: $\omega(\text{FeSO}_4) = \frac{m(\text{FeSO}_4)}{m_{(p-pa)}}$

Сначала рассчитываем массу раствора:

$$m(p-pa) = m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{O}) = 41,7 + 258,3 = 300 \text{ г}$$

Далее определяем массу FeSO_4 :

$$m(\text{FeSO}_4) = n(\text{FeSO}_4) \cdot M(\text{FeSO}_4); M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 278 \text{ г/моль}, \\ M(\text{FeSO}_4) = 252 \text{ г/моль}.$$

$$m(\text{FeSO}_4) = \frac{41,7}{278} \cdot 152 = 22,8 \text{ г}; \omega(\text{FeSO}_4) = \frac{22,8}{300} = 0,076 \text{ или } 7,6 \%$$

Ответ: $\omega(\text{FeSO}_4) = 0,076$ или 7,6 %.

Пример 3. Определить массовую долю хлороводородной кислоты, если в 1 дм^3 воды растворили 350 дм^3 HCl (н. у.).

Решение. $\omega(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{m_{(p-pa)}}$

Массу HCl определяем по формуле:

$$m(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) = \frac{V(\text{HCl})}{V_m} \cdot M(\text{HCl}) = \frac{350}{22,4} \cdot 36,5 = 570,3 \text{ г}$$

Масса раствора $m(p-pa) = m(\text{HCl}) + m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{HCl}) + V(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O})$.

$$\omega(\text{HCl}) = \frac{570,3}{1000 \cdot 1 + 570,3} = 0,363 \text{ или } 36,3 \%$$

Ответ: $\omega(\text{HCl}) = 0,363$ или 36,3 %.

При решении задач, связанных с разбавлением и концентрированием растворов, следует помнить, что масса растворенного вещества остается неизменной, то есть $m(X) = const$. Изменяется только масса растворителя и, соответственно, масса раствора.

Пример 4. К 50 см³ раствора H₂SO₄ ($\omega_1 = 48\%$, $\rho = 1,38$ г/см³) добавили 950 см³ воды. Определить массовую долю H₂SO₄ в полученном растворе.

Решение. $\omega_2(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{m_2(p-pa)}$.

$$m_2(p-pa) = m_1(p-pa) + m(H_2O); m(H_2O) = V(H_2O) \cdot \rho(H_2O) = 950 \cdot 1 = 950 \text{ г}$$

$$m_1(p-pa) = V_1(p-pa) \cdot \rho(p-pa) = 50 \cdot 1,38 = 69 \text{ г}$$

$$m_1(H_2SO_4) = m_1(p-pa) \omega_1(H_2SO_4) = 69 \cdot 0,48 = 33,12 \text{ г}$$

$$\omega_2(H_2SO_4) = \frac{33,12}{69+950} = 0,032 \text{ или } 3,2\%$$

Ответ: $\omega(H_2SO_4)$ в новом растворе 0,032 или 3,2 %.

Очень часто приходится встречаться со случаями приготовления растворов с определенной массовой долей растворенного вещества, смешением двух растворов разной концентрации или разбавлением крепкого раствора водой. В некоторых случаях можно провести достаточно сложный арифметический расчет. Однако это малопродуктивно. Чаще для этого лучше применить правило смешения (диагональную модель «конверта Пирсона»), или правило креста).

Допустим, нужно приготовить раствор определенной концентрации, имея в распоряжении два раствора с более высокой и менее высокой концентрацией, чем нужно нам. Тогда, если обозначить массу первого раствора через m_1 , а второго – через m_2 , то при смешивании общая масса смеси будет складываться из суммы этих масс. Пусть массовая доля растворенного вещества в первом растворе ω_1 , во втором – ω_2 , а в их смеси – ω_3 . При смешивании масса полученного раствора (m) равняется сумме масс смешиваемых растворов ($m_1, m_2, m_3 \dots m_n$):

$$m = m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_n, \text{ г}$$

Аналогично, масса растворенного вещества будет равна сумме масс веществ в смешиваемых растворах:

$$m(X) = m_1(X) + m_2(X) + m_3(X) + \dots + m_n(X), \text{ г}$$

Тогда общая масса растворенного вещества в смеси будет складываться из масс растворенного вещества в исходных растворах:

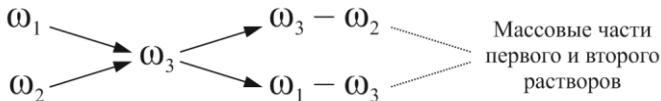
$$m_1 \cdot \omega_1 + m_2 \cdot \omega_2 = \omega_3(m_1 + m_2).$$

Отсюда,

$$m_1(\omega_1 - \omega_3) = m_2(\omega_3 - \omega_2); m_1/m_2 = (\omega_3 - \omega_2)/(\omega_1 - \omega_3).$$

Видно, что отношение массы первого раствора к массе второго раствора есть отношение разности массовых долей растворенного вещества в смеси и во втором растворе к разности соответствующих величин в первом растворе и в смеси.

При решении задач на растворы с разными концентрациями чаще всего применяют диагональную схему правила смешения. При расчетах записывают одну над другой массовые доли растворенного вещества в исходных растворах, справа между ними – его массовую долю в растворе, который нужно приготовить, и вычитают по диагонали из большего меньшее значение. Разности их вычитаний показывают массовые доли для первого и второго растворов, необходимые для приготовления нужного раствора.



Для пояснения этого правила сначала решим простейшую задачу.

Пример 5. Определите концентрацию раствора, полученного при слиянии 150 г 30 %-го и 250 г 10 %-го растворов какой-либо соли.

Дано: $m_1 = 150$ г; $m_2 = 250$ г; $\omega_1 = 30\%$; $\omega_2 = 10\%$.

Найти: ω_3 .

Решение.

♦ 1-й способ (метод пропорций).

Общая масса раствора:

$$m_3 = m_1 + m_2 = 150 + 250 = 400 \text{ г.}$$

Массу вещества в первом растворе находим методом пропорций, исходя из определения: процентная концентрация раствора показывает, сколько граммов растворенного вещества находится в 100 г раствора:

100 г 30 %-го р-ра – 30 г в-ва,

150 г 30 %-го р-ра – x г в-ва,

$$x = 150 \cdot 30 / 100 = 45 \text{ г.}$$

Для второго раствора составляем аналогичную пропорцию:

100 г 10 %-го р-ра – 10 г в-ва,

250 г 10 %-го р-ра – y г в-ва,

$$y = 250 \cdot 10 / 100 = 25 \text{ г.}$$

Следовательно, 400 г нового раствора содержит $45 + 25 = 70$ г растворенного вещества.

Теперь можно определить концентрацию нового раствора:

400 г р-ра – 70 г в-ва,

100 г р-ра – z Г в-ва,
 $z = 100 \cdot 70 / 400 = 17,5$ г, или 17,5 %.

◆ 2-й способ (алгебраический).

$$m_1 \cdot \omega_1 + m_2 \cdot \omega_2 = \omega_3(m_1 + m_2).$$

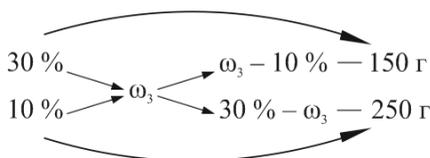
Отсюда

$$\omega_3 = (m_1 \cdot \omega_1 + m_2 \cdot \omega_2) / (m_1 + m_2).$$

В результате находим:

$$\omega_3 = (150 \cdot 30 + 250 \cdot 10) / (150 + 250) = 17,5 \%$$

◆ 3-й способ (правило креста).



$$(\omega_3 - 10) / (30 - \omega_3) = 150 / 250.$$

Тогда

$$(30 - \omega_3) \cdot 150 = (\omega_3 - 10) \cdot 250,$$

$$4500 - 150 \omega_3 = 250 \omega_3 - 2500,$$

$$4500 - 2500 = 250 \omega_3 - 150 \omega_3,$$

$$7000 = 400 \omega_3; \omega_3 = 7000 / 400 = 17,5 \%$$

Ответ: при слиянии взятых растворов получится новый раствор с концентрацией $\omega_3 = 17,5 \%$.

Пример 6. Какие объемы растворов гидроксида калия с $\omega_1(\text{KOH}) = 50 \%$ ($\rho_1 = 1,51$ г/см³) и с $\omega_2(\text{KOH}) = 10 \%$ ($\rho_2 = 1,1$ г/см³) необходимо использовать для приготовления одного литра раствора гидроксида калия с $\omega(\text{KOH}) = 20 \%$ ($\rho = 1,19$ г/см³)?

Решение. Масса полученного раствора равна

$$m_{(p-pa)} = m_{1(p-pa)} + m_{2(p-pa)};$$

$$m_{(p-pa)} = V_{(p-pa)} \cdot \rho_{(p-pa)} = 1000 \cdot 1,19 = 1190 \text{ г}$$

$$\text{Отсюда } m_{1(p-pa)} = 1190 - m_{2(p-pa)}.$$

Масса KOH в полученном растворе:

$$m(\text{KOH}) = m_{(p-pa)} \cdot \omega(\text{KOH}) = 1190 \cdot 0,2 = 238 \text{ г}$$

В то же время масса KOH в полученном растворе равна:

$$m(\text{KOH}) = m_1(\text{KOH}) + m_2(\text{KOH})$$

$$m_1(\text{KOH}) = m_{1(p-pa)} \cdot \omega_1(\text{KOH}) = m_{1(p-pa)} \cdot 0,5$$

$$m_2(\text{KOH}) = m_{2(p-pa)} \cdot \omega_2(\text{KOH}) = m_{2(p-pa)} \cdot 0,1$$

$$\text{Получаем } 238 = m_{1(p-pa)} \cdot 0,5 + m_{2(p-pa)} \cdot 0,1$$

Подставим в это уравнение выражение для $m_{1(p-pa)}$:

$$238 = [1190 - m_{2(p-pa)}] \cdot 0,5 + m_{2(p-pa)} \cdot 0,1$$

Решим уравнение относительно $m_{2(p-pa)}$:

$$0,4m_{2(p-pa)} = 357; m_{2(p-pa)} = 892,5 \text{ г}$$

$$\text{Тогда } m_{1(p-pa)} = 1190 - 892,5 = 297,5 \text{ г}$$

Находим объемы растворов:

$$V_{1(p-pa)} = \frac{m_{1(p-pa)}}{\rho_{1(p-pa)}} = \frac{297,5}{1,51} = 197 \text{ см}^3;$$

$$V_{2(p-pa)} = \frac{m_{2(p-pa)}}{\rho_{2(p-pa)}} = \frac{892,5}{1,1} = 811,4 \text{ см}^3$$

$$\text{Ответ: } V_1 = 197 \text{ см}^3, V_2 = 811,4 \text{ см}^3.$$

7.2.2. Объемная доля растворенного вещества (φ – фи)

Выражается в долях единицы, процентах (%) и численно равна отношению объема жидкого или газообразного вещества V_1 к общему объему раствора V :

$$\varphi(X) = \frac{V_1(X)}{V} \cdot 100\%.$$

Для перехода от массы к его объему используют зависимость $m = V \cdot \rho$.

$$\text{Тогда, } \omega(X) = \frac{m}{V \cdot \rho} \cdot 100.$$

7.2.3. Молярная концентрация вещества $C(X)$, (C_M)

Показывает, какое количество молей вещества растворено в 1 (дм^3) раствора:

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} \cdot 1000.$$

Примеры решения типовых задач

Пример 7. В 300 см^3 раствора содержится 40 г сульфата натрия. Определите молярную концентрацию раствора.

Решение. $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль}$.

$$\text{Найдем количество соли: } n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{40}{142} = 0,28 \text{ моль}.$$

Рассчитаем молярную концентрацию раствора:

– в 300 г раствора – 0,28 моль вещества,

– в 1000 г раствора – x моль вещества,

решив пропорцию, получим $x = 0,93$ моль.

Ответ: $C_M = 0,93 \text{ моль/дм}$.

Пример 8. Определить массу вещества, содержащегося в 200 мл раствора нитрата никеля с молярной концентрацией $C(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) = 0,125$ моль/дм³.

Решение. $m(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) \cdot M(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2)$

Объем раствора необходимо перевести в литры:

$$200 \text{ см}^3 = 0,2 \text{ дм}^3.$$

$$n(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) = C(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) \cdot V = 0,125 \cdot 0,2 = 0,025 \text{ моль}$$

$$m(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) = 0,025 \cdot 183 = 4,575 \text{ г}$$

Ответ: $m(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) = 4,575 \text{ г}$.

7.2.4. Моляльная концентрация

Концентрация раствора, выраженная через моляльность (C_M), рассчитывается по аналогичной формуле, только вместо объема раствора берется масса растворителя (1 кг):

$$C_M = \frac{n(X)}{m_{(p-ля)}}.$$

Разница между молярностью и моляльностью разбавленных растворов незначительна. Однако в тех случаях, когда измерения проводят при различных температурах, рекомендуется концентрацию раствора выражать в моляльностях (не изменяется при изменении температуры).

Примеры решения типовых задач

Пример 9. Вычислить массовую долю, молярную, моляльную концентрации соли сульфата натрия в растворе, если 20 г ее растворили в 140 см³ воды. Плотность раствора равна 1,11 г/см³.

Решение: массовую долю соли в растворе можно рассчитать по формуле

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m_{(p-ра)}} = \frac{20}{20+140} = 0,125 \text{ или } 12,5 \%$$

Молярную концентрацию рассчитываем по формуле:

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} \cdot 1000.$$

$$V_{p-ра} = \frac{m_{p-ра}}{\rho_{p-ра}} = \frac{140+20}{1,11} = 144 \text{ см}^3 = 0,144 \text{ дм}^3;$$

$$C_M = \frac{20}{142 \cdot 0,144} = 0,978 \text{ моль/дм}^3.$$

Молярная концентрация:

$$\underline{C}_m = \frac{n(X)}{m_{(p-ля)}}. \quad \underline{C}_M = \frac{20}{142 \cdot 0,14} = 1,006 \text{ моль/кг}$$

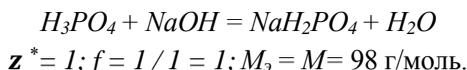
Ответ: $\omega(Na_2SO_4) = 0,125$; $C_m = 0,978 \text{ моль/дм}^3$; $\underline{C}_M = 1,006 \text{ моль/кг}$

7.2.5. Молярная концентрация эквивалента вещества (эквивалентная концентрация – $C_э$)

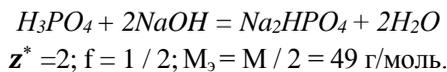
Показывает какое количество грамм-эквивалентов вещества растворено в 1 дм^3 раствора.

$$C_э = \frac{n_э}{V_{p-ра}}; \quad n_э = \frac{m}{M_э},$$

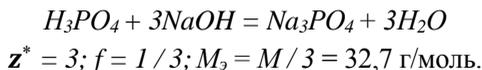
где $M_э$ – масса эквивалентная.



Грамм-эквивалент H_3PO_4 в данном случае равен значению молярной массы вещества, выраженной в граммах (1 моль).



Грамм-эквивалент H_3PO_4 здесь равен половине значения молярной массы вещества (1/2 моль).



Грамм-эквивалент H_3PO_4 в этом случае равен 1/3 значения молярной массы вещества (1/3 моль).

Примеры решения типовых задач

Пример 10. Рассчитать эквивалентную концентрацию раствора гидроксида калия, приготовленного растворением 11,2 г препарата в 200 см^3 воды. Плотность полученного раствора равна $1,04 \text{ г/см}^3$.

Решение. Рассчитаем массу полученного раствора:

$$m = m(KOH) + m(H_2O); \quad m = (200 + 11,2) = 211,2 \text{ г.}$$

Объем полученного раствора составляет

$$V = m / \rho; \quad V = 211,2 / 1,04 = 0,203 \text{ дм}^3$$

Определяем количество гидроксида калия, растворенного в воде. Эквивалентная масса $NaOH$ в реакциях нейтрализации равна молекулярной массе. Поэтому $z^* = 1; f = 1 / 1 = 1$.

$$n(\text{KOH}) = m(\text{KOH}) / M(\text{KOH}); n(\text{KOH}) = 11,2 / 56 = 0,2 \text{ моль.}$$

Эквивалентная концентрация раствора гидроксида калия равна:

$$C_э = n(\text{KOH}) / V; C_э = 0,2 / 0,203 = 0,985 \text{ н}$$

Ответ: $C_э(\text{KOH}) = 0,985 \text{ н}$.

Пример 11. Рассчитать молярную и молярную концентрацию эквивалента раствора мышьяковой кислоты (H_3AsO_4). Плотность раствора $1,08 \text{ г/см}^3$, массовая доля H_3AsO_4 9 %.

Решение. Фактор эквивалентности $f_э(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 1/3$

$$C_M = \frac{n(\text{H}_3\text{AsO}_4)}{V}; C_э = \frac{C_M}{f_э} = C_M \cdot 3$$

Объем раствора принимаем равным $1 \text{ дм}^3 = 1000 \text{ см}^3$.

$$m(\text{H}_3\text{AsO}_4) = V \cdot \rho \cdot \omega; m(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 1000 \cdot 1,08 \cdot 0,09 = 97,2 \text{ г}$$

$$M(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 142 \text{ г/моль};$$

$$n(\text{H}_3\text{AsO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{AsO}_4)}{M(\text{H}_3\text{AsO}_4)} = \frac{97,2}{142} = 0,68 \text{ моль};$$

$$C_{M(\text{H}_3\text{AsO}_4)} = \frac{0,68}{1} = 0,68 \text{ моль/дм}^3;$$

$$C_э(1/3\text{H}_3\text{AsO}_4) = 3 \cdot 0,68 = 2,04 \text{ моль/дм}^3.$$

Ответ: $C_M(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 0,68 \text{ моль/дм}^3$, $C_э(1/3\text{H}_3\text{AsO}_4) = 2,04 \text{ моль/дм}^3$.

Пример 12. Рассчитать эквивалентную концентрацию раствора перманганата калия, приготовленного растворением 18 г препарата, предназначенного для титрования в кислой среде, в 250 см^3 воды.

Решение. В кислой среде ион марганца восстанавливается из семи до двухзарядного, то есть в реакции окисления-восстановления участвуют 5 электронов. Поэтому $z^* = 5; f = 1/5$.

$$M_э = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г} \quad C_э = \frac{18 \cdot 1000}{31,61 \cdot 268} = 2,12 \text{ н}$$

Ответ: $C_э(\text{KMnO}_4) = 2,12 \text{ н}$.

7.2.6. Титр

Концентрация, выраженная через **титр**, показывает, какое количество растворенного вещества в граммах содержится в 1 см^3 рабочего раствора. Титр рассчитывается по формуле:

$$T = \frac{C_n \cdot M_э}{1000}.$$

Примеры решения типовых задач

Пример 13. Рассчитайте титр $0,08 \text{ н}$ раствора хлороводородной кислоты.

Решение: эквивалентная масса соляной кислоты равна молекулярной массе HCl, поэтому

$$T_{HCl} = \frac{0,08 \cdot 36,47}{1000} = 0,002918 \text{ г/см}^3$$

Ответ: $T_{HCl} = 0,002918 \text{ г/см}^3$.

Титр по определяемому веществу показывает, какое количество определяемого вещества (в граммах) эквивалентно одному см³ рабочего раствора данной концентрации.

$$T_{p-ра \text{ опред. в-ва}} = \frac{C_{н. раб. p-ра} \cdot M_{э. опред. в-ва}}{1000}$$

Пример 14. Рассчитать титр 0,1 н раствора едкого натрия по уксусной кислоте.

Решение: $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,05 \text{ г}; z^* = 1; f = 1 / 1 = 1; M_s = M$

$$T_{NaOH/CH_3COOH} = \frac{0,1 \cdot 60,05}{1000} = 0,006005 \text{ г/см}^3$$

Ответ: $0,006005 \text{ г/см}^3$.

7.2.7. Мольная доля растворенного вещества (χ – хи)

Выражается в долях единицы или процентах (%) и численно равна отношению химического количества растворенного вещества n_1 к суммарному числу молей всех компонентов раствора $\sum n_i$:

$$\chi(X) = \frac{n_i(X)}{\sum n_i} \cdot 100 \%$$

Число молей каждого компонента:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i},$$

где m_i – масса компонентов, M_i – молекулярная масса.

$$\chi_1 + \chi_2 + \dots + \chi_i = 1.$$

Примеры решения типовых задач

Пример 15. К 200 см³ воды добавлено 350 см³ этилового спирта. Рассчитать количество мольных долей каждого компонента смеси.

Решение: мольная доля воды

$$\chi_1 = \frac{\frac{200}{18}}{\frac{200}{18} + \frac{350}{46}} = \frac{11,8}{11,8 + 7,6} = 0,61;$$

$$\text{Мольная доля спирта } \chi_2 = \frac{\frac{350}{46}}{\frac{200}{18} + \frac{350}{46}} = \frac{7,6}{11,8 + 7,6} = 0,39;$$

$$\chi_1 + \chi_2 = 0,61 + 0,39 = 1.$$

Ответ: $\chi_1 = 0,61$; $\chi_2 = 0,39$

7.2.8. Перевод значений концентрации раствора из одних единиц в другие

При разбавлении и концентрировании растворов количество вещества (количества вещества эквивалента) остается постоянным.

При смешивании растворов количество вещества $n(X)$ (количества вещества эквивалента) в полученном растворе равно сумме количества вещества (количества вещества эквивалента) в смешиваемых растворах

$$n_1(X), n_2(X) \dots n_n(X):$$

$$n(X) = n_1(X) + n_2(X) + n_3(X) + \dots + n_n(X).$$

При смешивании растворов **объем полученного раствора не равен сумме объемов смешиваемых растворов.** Это явление называют **контракцией растворов.** Поэтому **объем полученного раствора следует рассчитывать.**

При решении задач на смешивание растворов часто приходится производить перерасчет одной концентрации в другую.

Если концентрация выражена в весовых процентах ω (%), то для перехода к концентрации, выраженной через молярную концентрацию эквивалентов, можно использовать формулу

$$C_H = \frac{\rho \cdot \omega \cdot 1000}{100 \cdot M_3} \text{ г} \cdot \text{эquiv/дм}^3.$$

Примеры решения типовых задач

Пример 16. Рассчитать молярную концентрацию эквивалентов 12 %-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,085 \text{ г/см}^3$).

Решение. Пусть объем раствора равен 1 дм^3 . Тогда масса раствора равна $m = V \cdot \rho$ $m = 1000 \cdot 1,085 = 1085 \text{ (г)}$

Масса эквивалентная серной кислоты равна 49, так как $z^* = 2$; $f = 1/2$.

Рассчитаем сколько граммов H_2SO_4 содержится в 1085 г раствора:

12 г H_2SO_4 содержится в 100 г раствора

x г H_2SO_4 содержится в 1085 г раствора

$$x = \frac{12 \cdot 1085}{100} = 130,2 \text{ г} \quad C_H = \frac{130,2}{49} = 2,65 \text{ г} \cdot \text{эquiv/дм}^3$$

Молярную концентрацию эквивалентов можно рассчитать по формуле: $C_n = \frac{1,085 \cdot 12 \cdot 1000}{100 \cdot 49} = 2,65 \text{ г} \cdot \text{экв}/\text{дм}^3$.

Для перехода от процентной концентрации к молярной используют аналогичную формулу, в которую вместо эквивалентной массы подставляют молекулярную массу растворенного вещества.

Пример 17. Рассчитать молярную концентрацию 13,7 %-ного раствора гидрокарбоната натрия, плотность которого 1,145 г/см³.

Решение. Пусть объем раствора равен 1 дм³. Тогда масса раствора равна:

$$m = V \cdot \rho; m = 1000 \cdot 1,145 = 1455 \text{ г}.$$

Рассчитаем сколько граммов NaHCO₃ содержится в 1455 г раствора; 13,7 г NaHCO₃ содержится в 100 г раствора; x г NaHCO₃ содержится в 1455 г раствора.

$$x = \frac{13,7 \cdot 1455}{100} = 156,9 \text{ г} \quad C_M = 156,9/106 = 1,48 \text{ (моль/дм}^3\text{)}$$

Молярную концентрацию можно рассчитать по формуле, подставив соответствующие значения:

$$C_M = \frac{1,145 \cdot 13,7 \cdot 1000}{100 \cdot 106} = 1,48 \text{ моль/дм}^3.$$

Ответ: $C_M = 1,48 \text{ моль/дм}^3$

Для вычисления моляльности раствора, содержащего ω вещества:

$$C_M = \frac{\omega \cdot 1000}{(100 - \omega) \cdot M} \text{ моль / 1000 г растворителя.}$$

Пример 18. Рассчитать моляльную концентрацию 8 %-ного раствора азотной кислоты.

Решение. 8 г азотной кислоты находится в (100 – 8) г растворителя, x г азотной кислоты находится в 1000 г растворителя:

$$x = \frac{1000 \cdot 8}{100 - 8} = 86,96 \text{ г}.$$

Найдем количество моль азотной кислоты, растворенной в 1000 г растворителя: $n = \frac{86,96}{63,02} = 1,39 \text{ моль}$; $C_M = 1,39 \text{ моль/дм}^3$.

Моляльную концентрацию можно рассчитать по формуле, подставив соответствующие значения:

$$C_M = \frac{8 \cdot 1000}{(100 - 8) \cdot 63,02} = 1,39 \text{ моль / 1000 г растворителя.}$$

Ответ: $C_M = 1,39 \text{ моль/дм}^3$

Растворы готовят из навесок, если исходное вещество твердое, или методом разбавления, если вещество находится в виде раствора. Основная расчетная формула, применяющаяся при приготовлении растворов методом разбавления:

$$C_{\text{э}1} \cdot V_1 = C_{\text{э}2} \cdot V_2,$$

где $C_{\text{э}1}$ и V_1 – молярная концентрация эквивалентов и объем исходного раствора; $C_{\text{э}2}$ и V_2 – молярная концентрация эквивалентов и объем приготовленного раствора.

Пример 19. Рассчитать какое количество 2,0 н раствора серной кислоты необходимо взять для приготовления 300 см³ 0,07 н раствора.

Решение. $C_{\text{э}1} = 2,0$; $C_{\text{э}2} = 0,07$; $V_1 = x$; $V_2 = 300$.

$$2,0 \cdot x = 0,07 \cdot 300;$$

$$x = \frac{0,07 \cdot 300}{2,0} = 10,5 \text{ см}^3.$$

Ответ: объем серной кислоты 10,5 см³

Массу навески m (г) для приготовления определенного объема V раствора с заданной молярной концентрацией эквивалентов рассчитывают по формуле:

$$m = \frac{C_N \cdot M_{\text{э}} \cdot V}{1000},$$

где C_N – нормальная концентрация рабочего раствора; $M_{\text{э}}$ – масса эквивалентная определяемого вещества; V – объем раствора определяемого вещества, см³.

Пример 20. Какой объем раствора HCl, $C_1(\text{HCl}) = 6$ моль/дм³, необходимо использовать для приготовления 250 см³ раствора этой кислоты с концентрацией $C_2(\text{HCl}) = 2,5$ моль/дм³.

Решение. $V(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) / C_1(\text{HCl})$; $n(\text{HCl}) = \text{const}$;

$$n(\text{HCl}) = C_2(\text{HCl}) \cdot V_2 = 2,5 \cdot 0,25 = 0,625 \text{ моль};$$

$$V(\text{HCl}) = \frac{0,625}{6,0} = 0,104 \text{ дм}^3 = 104 \text{ см}^3.$$

Ответ: необходимо использовать 104 см³ раствора.

7.3. Задания для самостоятельного решения

1. К 40 г раствора соли с $\omega = 8\%$ прилили 20 г раствора соли с $\omega = 5\%$. Определить процентную концентрацию полученного раствора.

2. Соль массой 1000 г растворили в воде и получили 25% раствор. Вычислить массу воды в растворе.

3. Вычислить плотность 10 % раствора, объемом 500 см^3 , если масса растворенного вещества 20 г.

4. Вычислить массу кислоты, растворенной в 200 см^3 воды, если получили 20 % раствор плотностью $1,05 \text{ г/см}^3$.

5. Какие массы кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль) и воды надо взять, чтобы приготовить раствор массой 71 г с концентрацией 20 %.

6. Вычислить массу железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, которая потребуется, чтобы приготовить 2 дм^3 раствора, с 10 % концентрацией сульфата железа FeSO_4 и плотностью раствора $\rho = 1520 \text{ г/дм}^3$.

7. Сколько можно получить кристаллогидрата $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, если упаривать 40 % раствор сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ объемом 250 см^3 и плотностью $1,368 \text{ г/см}^3$.

8. Вычислить процентную концентрацию сульфата кальция (CaSO_4), если в $54,4 \text{ см}^3$ воды растворить 1,72 г гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

9. Вычислить массу кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ необходимого для приготовления 1 кг 6 % раствора сульфата магния MgSO_4 .

10. Вычислить процентную концентрацию сульфата меди в растворе, полученном при растворении 50 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 350 см^3 воды.

11. Какие объемы растворов серной кислоты с массовой долей $\omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 38 \%$ и плотностью $\rho_1 = 1,35 \text{ г/см}^3$ и массовой долей $\omega_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,8 \%$ и плотностью $\rho_2 = 1,028 \text{ г/см}^3$ необходимо взять для приготовления 2 дм^3 раствора H_2SO_4 с массовой долей $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 14 \%$ ($\rho = 1,095 \text{ г/см}^3$)?

12. Вычислить массу поваренной соли в растворе объемом 200 см^3 , если молярная концентрация раствора 2 моль/ дм^3 .

13. В 1 кг воды растворенного 63,6 г Na_2CO_3 . плотность полученного раствора равна $1,060 \text{ г/см}^3$. Рассчитать молярную долю, молярную и эквивалентную концентрации раствора.

14. Вычислить объем 2 М раствора серной кислоты, приготовленного из 49 см^3 98 % раствора H_2SO_4 с $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$.

15. Какой объем 2 М раствора соли надо взять, чтобы приготовить 0,5 л 0,1 М раствора.

16. Вычислить процентную концентрацию сульфата кальция (CaSO_4), если в $54,4 \text{ см}^3$ воды растворить 1,72 г гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

17. Вычислить массу кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ необходимого для приготовления 1 кг 6 % раствора сульфата магния MgSO_4 .

18. Сколько надо растворить железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, чтобы приготовить 1 дм^3 раствора сульфата железа FeSO_4 с молярной концентрацией 0,5 моль/ дм^3 .

19. Вычислить молярную концентрацию эквивалентов, молярную концентрацию раствора H_2SO_4 , в 20 см^3 которого содержится $1,74 \text{ г}$ растворенного вещества.

20. Вычислить молярную и процентную концентрации хлорида натрия, приготовленного растворением $12,8 \text{ г}$ соли в $250 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$.

21. Рассчитать процентную и молярную концентрации, молярную концентрацию эквивалентов раствора едкого натра, приготовленного растворением $32,2 \text{ г}$ препарата в $250 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$.

22. Плотность 10% -ного раствора AlCl_3 равна $1,09 \text{ г/см}^3$. Рассчитать молярную, моляльную и эквивалентную концентрации раствора.

23. Рассчитать молярную, моляльную и эквивалентную концентрации 500 см^3 32% -ного раствора азотной кислоты ($\rho = 1,20 \text{ г/см}^3$).

24. Плотность 11% -ного раствора H_2SO_4 равна $1,07 \text{ г/см}^3$. Рассчитать молярную, моляльную и эквивалентную концентрации раствора.

25. Из раствора поваренной соли массой 400 г с массовой долей растворенного вещества 5% выпарили воду массой 200 г . Рассчитайте моляльность и нормальность полученного раствора.

26. Найти моляльность и молярность 15% -ного раствора серной кислоты плотностью $1,10 \text{ г/мл}$.

27. Сколько грамм 45% -ной серной кислоты надо взять, чтобы приготовить 920 см^3 $0,2 \text{ н}$ раствора этой кислоты? Чему равна молярная концентрация этого раствора?

28. Чему равна молярная концентрация и молярная концентрация эквивалентов $0,05 \%$ -ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,032 \text{ г/см}^3$)?

29. К 300 см^3 20% раствора серной кислоты плотностью $1,14 \text{ г/см}^3$ добавили 250 см^3 воды. Вычислить молярную концентрацию полученного раствора.

30. Определить молярную концентрацию раствора AlCl_3 , полученного смешиванием двух растворов с различной концентрацией AlCl_3 : $V_1 = 1,25 \text{ дм}^3$, $\omega_1(\text{AlCl}_3) = 25 \%$, $\rho_1 = 1,15 \text{ г/ см}^3$ и $V_2 = 2 \text{ дм}^3$, $\omega_2(\text{AlCl}_3) = 40 \%$, $\rho_2 = 1,32 \text{ г/ см}^3$. Плотность конечного раствора принять равной $\rho = 1,22 \text{ г/ см}^3$.

7.4. Электролитическая диссоциация

7.4.1. Сильные и слабые электролиты

Электролитами называются вещества, распадающиеся (диссоциирующие) в растворах или расплавах на ионы и вследствие этого

проводящие электрический ток. Электролитами являются вещества, имеющие ионные или сильнополярные ковалентные связи. К этим относятся соли, кислоты, основания.

Распад электролитов в растворе или расплаве на ионы называется электролитической диссоциацией. Диссоциация называется электролитической, так как растворы электролитов проводят электрический ток.

Неэлектролитами называются вещества, не распадающиеся (недиссоциирующие) на ионы и вследствие этого не проводящие электрический ток. К неэлектролитам относятся вещества с неполярными или малополярными ковалентными связями.

Электролиты подразделяются на сильные и слабые. Сильные электролиты в водных растворах практически полностью диссоциируют на ионы, а слабые – лишь частично.

К **сильным** электролитам относятся:

- все растворимые соли (в том числе соли органических кислот) являются сильными электролитами;
- гидроксиды щелочных (Li, Na, K, Rb) и щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba, Ra);
- кислоты – соляная, серная, азотная, бромноводородная, хлорная, йодоводородная и др.

К **слабым** электролитам относятся:

- органические кислоты (CH_3COOH , HCOOH и др.);
- многие неорганические кислоты (H_2S , H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2SiO_3 , HNO_2 , HClO , HCN , и др.);
- практически все гидроксиды металлов, образованные металлами побочных подгрупп, а также гидрат аммиака (гидроксид аммония NH_4OH), $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$

7.4.2. Степень диссоциации

Степень диссоциации равна отношению количества вещества, распавшегося на ионы, к общему количеству растворенного вещества:

$$\alpha = \frac{\nu(\text{дис.})}{\nu(\text{общее})} \cdot 100 \%,$$

На величину степени диссоциации влияют следующие факторы:

1. природа растворенного вещества;

При одинаковых условиях степень диссоциации сильной кислоты HCl будет выше степени диссоциации HF , что зависит от прочности связи.

2. природа растворителя;

Степень диссоциации в более полярных растворителях выше, чем в менее полярных. Например, гидроксид натрия лучше диссоциирует на ионы в водном растворе, чем в растворе этилового спирта.

3. температура;

Увеличение температуры, как правило, повышает степень диссоциации.

4. концентрация растворенного вещества.

Разбавление раствора приводит к увеличению степени диссоциации растворенного вещества. То есть, чем меньше концентрация раствора, тем выше степень диссоциации вещества.

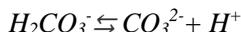
7.4.3. Константа диссоциации

Константа диссоциации характеризует способность электролита распадаться на ионы. В растворе слабого электролита между молекулами и ионами устанавливается химическое равновесие. Величина константы диссоциации зависит от природы электролита, растворителя и температуры, но не зависит от концентрации электролита.

1. Электролиты, диссоциирующие в одну ступень.



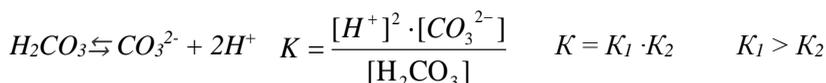
2. Электролиты, диссоциирующие в две ступени. Рассмотрим в качестве примера диссоциацию угольной кислоты:



$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

Суммарному уравнению диссоциации соответствует суммарная константа диссоциации:

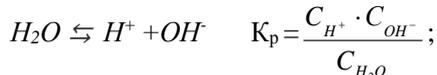


3. Электролиты, диссоциирующие в три и более ступеней.

Диссоциация электролитов, протекающая в три ступени, характеризуется тремя константами диссоциации, в четыре ступени – четырьмя константами и т. д. При ступенчатой диссоциации распад на каждой последующей ступени протекает в меньшей степени, чем на предыдущей. Т.е., $K_1 > K_2 > K_3 \dots$

7.5. Ионное произведение воды

Чистая вода плохо проводит электрический ток. Она незначительно диссоциирует на ионы, при $T = 298\text{K}$ $K_d(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16}$



Возьмем объем равный 1 дм^3 . Масса воды будет равна 1000г . Следовательно, молярную концентрацию воды рассчитаем по формуле:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль / л}$$

При умножении численного значения молярной концентрации и константы диссоциации воды получим численное значение константы ионизации воды:

$$K_B = C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_p = 55,56 \times 1,8 \cdot 10^{-16} = 1 \cdot 10^{-14}.$$

$$\text{Тогда, } K_B = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 1 \cdot 10^{-14}.$$

*Полученное уравнение показывает, что для воды и разбавленных водных растворов при неизменной температуре произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная, которая носит название **ионного произведения воды**.*

Прологарифмировав данное уравнение, получим

$$\lg C_{\text{H}^+} + \lg C_{\text{OH}^-} = \lg 10^{-14}, \text{ или } -\lg C_{\text{H}^+} - \lg C_{\text{OH}^-} = -\lg 10^{-14}$$
$$-\lg C_{\text{H}^+} = \text{pH}, -\lg C_{\text{OH}^-} = \text{pOH}, -\lg 10^{-14} = 14,$$

после преобразований уравнение принимает вид

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7; \text{ или } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ среда нейтральная}$$

$$\text{pH} > \text{pOH} > 7 \text{ среда щелочная}$$

$$\text{pH} < \text{pOH} < 7 \text{ среда кислая}$$

7.5.1. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Рассчитать pH 25 % раствора NH_4OH , $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Плотность раствора $0,9 \text{ г/см}^3$.

Решение. По определению массовой концентрации в 100 г раствора содержится 25 г NH_4OH .

$$n(\text{NH}_4\text{OH}) = m(\text{NH}_4\text{OH}) / M(\text{NH}_4\text{OH}) = 25 / 35 = 0,714 \text{ (моль)};$$

$$V_{\text{раствора}} = m_{\text{раствора}} / \rho_{\text{раствора}} = 100 / 0,9 = 111 \text{ (мл)} = 0,111 \text{ (л)};$$

$$C(\text{NH}_4\text{OH}) = n(\text{NH}_4\text{OH}) / V_{\text{раствора}} = 0,714 / 0,111 = 6,43 \text{ моль/л} = C_0.$$

C_0 – это общая концентрация электролита в растворе

NH_4OH – слабый электролит, обратимо диссоциирующий в водном растворе: $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$.

Поскольку слабый электролит диссоциирует неполностью, сделаем предположение, что продиссоциировало x моль/л NH_4OH , тогда равновесная концентрация ионов аммония и гидроксид-ионов также будут равняться x моль/л: $C(\text{NH}_4^+) = C(\text{OH}^-) = x$ моль/л. Равновесная концентрация непродиссоциировавшего основания равна

$$C(\text{NH}_4\text{OH}) = C_0 - x = (6,43 - x) \text{ моль/л.}$$

Подставляем выраженные через x равновесные концентрации всех частиц в уравнение константы диссоциации:

$$K_d = \frac{C(\text{NH}_4^+) \cdot C(\text{OH}^-)}{C(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{x^2}{6,43 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Иксом в знаменателе можно пренебречь, если $\frac{K}{C_0} < 10^{-2}$. В данном случае это условие выполняется, следовательно, электролит диссоциирует незначительно, и иксом в знаменателе как слагаемым можно пренебречь:

$$\frac{x^2}{0,1 - x} = \frac{x^2}{6,43} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 6,43} = 1,076 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$$

$$C(\text{OH}^-) = x = 1,076 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л; } p\text{OH} = -\lg C(\text{OH}^-);$$

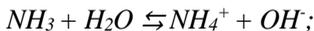
$$p\text{OH} = -\lg 1,076 \cdot 10^{-2} = 1,97.$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 14 - 1,97 = 12,03.$$

Ответ: $p\text{H} = 12,03$.

Пример 2. Рассчитать концентрацию ионов водорода в растворе аммиака с концентрацией 1,5 моль/л ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Решение. Формула равновесия, установленного в водном растворе аммиака:



$$K = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3] = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Обозначим через x равновесную концентрацию $[\text{OH}^-]$;

тогда $[\text{NH}_4^+] = x$; $[\text{NH}_3] = 1,5 - x$:

$$K_d = \frac{C(\text{NH}_4^+) \cdot C(\text{OH}^-)}{C(\text{NH}_3)} = \frac{x^2}{1,5 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5};$$

$$\frac{x^2}{1,5 - x} = \frac{x^2}{1,5} = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad x^2 = 1,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} = 2,7 \cdot 10^{-5};$$

$$x = \sqrt{2,7 \cdot 10^{-5}} = 5,2 \cdot 10^{-3}.$$

$$[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-]; [\text{H}^+] = 10^{-14}/(5,2 \cdot 10^{-3}) = 1,92 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3.$$

Ответ: $[H^+] = 1,92 \cdot 10^{-12}$ моль/дм³.

Пример 3. Определите концентрацию (моль/л) ионов H^+ в растворе, если рН среды равен 12,7.

Решение. По определению $pH = -\lg[H^+]$.

Поэтому $[H^+] = 10^{-pH}$. Следовательно, в данном случае $[H^+] = 10^{-12,7} = 2 \cdot 10^{-13}$.

Ответ: $2 \cdot 10^{-13}$ моль/ дм³.

Пример 4. Определите рН среды, если концентрация ионов OH^- в растворе составляет $1,8 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Решение. Используя ионное произведение воды, вычислим концентрацию ионов H^+ в растворе:

$$[H^+] = K_w/[OH^-] = 10^{-14}/1,8 \cdot 10^{-9} = 5,56 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Определим рН среды: $pH = -\lg[H^+] = -\lg 5,56 \cdot 10^{-6} = 5,25$.

Ответ: $pH = 5,25$.

7.5.2. Задания для самостоятельного решения

1. Константа диссоциации гидроксида аммония при $T = 313$ К равна $2 \cdot 10^{-5}$. Определить рН раствора при $C_3(NH_3 \cdot H_2O) = 0,1$ н.

2. Вычислить константу диссоциации NH_4OH , если известно, что при данной температуре рН раствора $C_3 = 0,1$ н равно 11,27. Ионное произведение воды при этой температуре $K_{H_2O} = 0,71 \cdot 10^{-14}$

3. Рассчитать рН раствора, содержащего в 1000 мл 0,1 моль уксусной кислоты. Константа диссоциации кислоты равна $1,75 \cdot 10^{-5}$.

4. Рассчитать степень диссоциации и рН раствора, содержащего 0,1 моль азотистой кислоты, константа диссоциации которого равна $5,1 \cdot 10^{-4}$.

5. Константа диссоциации бензойной кислоты C_6H_5COOH $6,3 \cdot 10^{-5}$. Вычислить степень диссоциации и рН раствора при содержании 0,02 моль этой кислоты в растворе.

6. Рассчитать степень диссоциации и рН раствора с содержанием 0,25 моль синильной кислоты, константа диссоциации которой равна $5,0 \cdot 10^{-10}$.

7. Константа диссоциации концентрированного спирта равна $1,76 \cdot 10^{-5}$. Вычислить рН раствора и степень его диссоциации при содержании в растворе этого соединения 0,015 моль.

8. Константа диссоциации $(CH_3)_2NH$ равна $5,4 \cdot 10^{-4}$. Вычислить степень диссоциации и рН раствора, если содержание этого соединения в растворе равно 0,013 моль.

9. Вычислить степень диссоциации и pH раствора, содержащего 0,015 моль йодной кислоты (HIO_4), кислота диссоциации которой равна $2,5 \cdot 10^{-2}$.

10. Константа диссоциации хлорноватистой кислоты HClO $2,95 \cdot 10^{-9}$. Рассчитать степень ее диссоциации и pH раствора при содержании в растворе 0,025 моль.

11. Вычислить степень диссоциации и pH раствора, содержащего 0,03 моль циановой кислоты (HCN). Кислота диссоциации этой кислоты равна $2,7 \cdot 10^{-4}$.

12. Вычислить степень диссоциации и pH раствора с содержанием фтороводородной кислоты (HF) 0,045 моль. Константа диссоциации кислоты равна $6,2 \cdot 10^{-4}$.

13. Константа диссоциации муравьиной кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-4}$. Вычислить степень диссоциации и pH раствора с содержанием 0,050 моль муравьиной кислоты.

14. Вычислить степень диссоциации уксусной кислоты и pH раствора с содержанием 0,150 моль. Константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,74 \cdot 10^{-5}$.

15. Чему равна концентрация гидроксид-ионов в растворе, pH которого равен 10,80?

16. Вычислите концентрацию ионов $[\text{H}^+]$ и pH 0,5 М раствора пропионовой кислоты.

17. Сколько граммов гидроксида калия содержится в 10 дм^3 раствора, водородный показатель которого равен 11?

18. Вычислите pH растворов, в которых концентрация $[\text{H}^+]$ -ионов равна (моль/ дм^3): а) $2,0 \cdot 10^{-7}$; б) $8,1 \cdot 10^{-3}$; в) $2,7 \cdot 10^{-10}$.

19. Вычислите pH растворов, в которых концентрация ионов $[\text{OH}^-]$ равна (моль/ дм^3): а) $4,6 \cdot 10^{-4}$; б) $8,1 \cdot 10^{-6}$; в) $9,3 \cdot 10^{-9}$.

20. Вычислите молярную концентрацию одноосновной кислоты (HAn) в растворе, если: а) pH = 4, $\alpha = 0,01$; б) pH = 3, $\alpha = 1\%$; в) pH = 6, $\alpha = 0,001$.

21. Вычислите pH 0,01 н раствора уксусной кислоты, в котором степень диссоциации кислоты равна 0,042.

22. Вычислите pH следующих растворов слабых электролитов: а) 0,02 М NH_4OH ; б) 0,1 М HCN ; в) 0,05 н HCOOH ; г) 0,01 М CH_3COOH .

23. Чему равна концентрация раствора уксусной кислоты, pH которой равен 5,2?

24. Определите молярную концентрацию раствора муравьиной кислоты (HCOOH), если $\alpha = 6\%$, $K_d(\text{HCOOH}) = 1,86 \cdot 10^{-4}$.

25. Найдите степень диссоциации (%) и $[H^+]$ 0,1 М раствора CH_3COOH , если константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-5}$.

26. Вычислите $[H^+]$ и pH 0,01 М и 0,05 н растворов H_2SO_4 .

27. Вычислите $[H^+]$ и pH раствора H_2SO_4 с массовой долей кислоты 0,5 % ($\rho = 1,00 \text{ г/см}^3$).

28. Вычислите pH раствора гидроксида калия, если в 2 дм³ раствора содержится 1,12 г КОН.

29. Вычислите $[H^+]$ и pH 0,5 М раствора гидроксида аммония. $K_d(NH_4OH) = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

30. Вычислите молярную концентрацию раствора $HCOOH$, имеющего pH = 3.

7.6. Гидролиз солей

Гидролизом солей называют процесс обменного взаимодействия соли с водой с образованием малодиссоциированного соединения, при этом меняется pH среды.

7.6.1. Обратимый гидролиз солей

Взаимодействие солей с водой, приводящее к появлению кислотной или щелочной среды в водном растворе, но не сопровождающееся образованием осадков или газов, называются *обратимым гидролизом*.

1. Соли, образованные катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, подвергаются гидролизу по аниону и создают в растворе щелочную среду.

В водном растворе соль сначала диссоциирует на катионы и анионы (необратимая реакция):



Если среды образовавшихся ионов присутствует анион слабой кислоты, то протекает гидролиз по аниону. Этот ион начинает реагировать с водой, создавая щелочную среду (обратимая реакция):



Степень гидролиза по аниону зависит от степени диссоциации слабой кислоты. Чем слабее кислота, тем выше степень гидролиза.

$$K_{\Gamma} = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кисл}}},$$

где K_{H_2O} – ионное произведение воды, равное 10^{-14} при 298 К, а $K_{\text{кисл}}$ – константа диссоциации кислоты. В этом случае pH раствора можно рассчитать по формуле.

$$\begin{aligned} pH_2 &= 14 - pOH_2, \\ pOH_2 &= -1/2 \lg K_2 - 1/2 \lg C_{\text{кисл}}. \end{aligned}$$

2. Соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, подвергаются гидролизу по катиону и образуют в растворе кислотную среду.

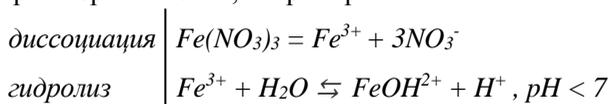


Протекает обратимый гидролиз иона NH_4^+ :



В растворах солей аммония, образованных сильными кислотами, среда будет *слабокислотной* ($pH < 7$).

Катионы многих металлов также подвергаются гидролизу и подкисляют растворы их солей, например:



$$K_{\Gamma} = \frac{[H^+][MOH]}{[M^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{осн}},$$

где K_{H_2O} – ионное произведение воды, равное 10^{-14} при 298 К, а $K_{осн}$ – константа диссоциации основания по последней ступени. В этом случае pH раствора можно рассчитать по формуле $pH_2 = -1/2 \lg K_2 - 1/2 \lg C_{осн}$.

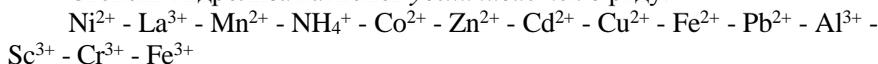
Степень гидролиза h называется доля электролита, подвергшаяся гидролизу. С константой гидролиза она связана уравнением

$$K_{\Gamma} = \frac{h^2 C_M}{(1-h)};$$

Чаще всего гидролизованная часть соли очень мала, концентрация продуктов гидролиза незначительна, следовательно, $h \ll 1$, тогда связь

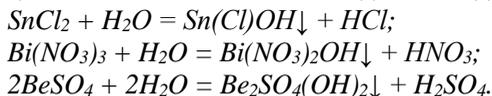
между K_2 и h выразится соотношением: $K_2 = h^2 C_M$ или $h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_M}}$.

Степень гидролиза катионов *увеличивается* в ряду:

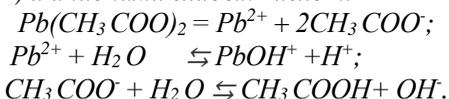


Так, в 0,01 М растворе соли Ni^{2+} , например, $Ni(NO_3)_2$, *слабокислотная* ($pH = 6$, $\alpha = 0,001 \%$), а в растворах $CrCl_3$ и $FeCl_3$ – *сильнокислотная* (pH 1–2, α от 3 до 30 %).

Гидроксиды, отвечающие гидролизуемым катионам металлов, например, $Mn(OH)_2$ и $Al(OH)_3$, практически нерастворимы в воде. Соли, образованные очень сильно гидролизуемыми катионами Sn^{2+} , Bi^{3+} и Be^{2+} , вообще не удается растворить в воде, так как гидроксокатионы получаются в такой высокой концентрации, что превышает малая растворимость соответствующей основной соли и она выпадает в осадок:



3. Соли, образованные одновременно катионами слабых оснований (кроме катиона NH_4^+) и анионами слабых кислот.

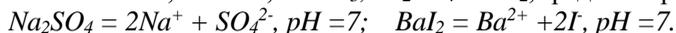


В этом случае реакция раствора зависит от относительной силы кислоты или основания, образующих соль. Если $K_{кисл} \approx K_{осн}$, то анион и катион гидролизуются в равной степени и реакция раствора будет нейтральной; если $K_{кисл} > K_{осн}$, то катион соли гидролизуеться в большей степени, чем анион, так что концентрация ионов H^+ в растворе будет больше концентрации OH^- и реакция раствора будет слабокислая; если $K_{кисл} < K_{осн}$, то гидролизу подвергается преимущественно анион соли и реакция раствора будет слабощелочной.

В растворе NH_4F среда слабокислотная, в растворе CH_3COONH_4 среда нейтральная (но это вовсе не означает, что гидролиз не протекает!), в растворе NH_4CN среда слабощелочная.

Соли $MgCO_3$, $AlPO_4$ и CdS , малорастворимы в воде, и обсуждать их гидролиз не имеет смысла.

4. Соли, образованные катионами сильных оснований и кислот, гидролизу не подвергаются. Они лишь диссоциируют при растворении в воде. В растворах таких солей, как KCl , $NaNO_3$, Na_2SO_4 и BaI_2 , среда нейтральная:

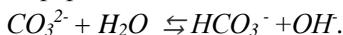


7.6.2. Ступенчатый гидролиз

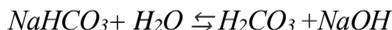
Гидролиз солей, образованных слабой многоосновной кислотой или слабым основанием многовалентного металла протекает ступенчато.



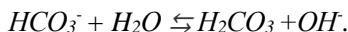
или в ионно-молекулярной форме:



Образовавшаяся кислая соль в свою очередь подвергается гидролизу (вторая ступень гидролиза)



или



При гидролизе по первой ступени образуется ион HCO_3^- , диссоциация которого характеризуется второй константой диссоциации угольной кислоты, а при гидролизе по второй ступени образуется угольная кислота, диссоциацию которой характеризует первая константа ее диссоциации. Поэтому константа гидролиза по первой ступени $K_{Г1}$ связана со второй константой диссоциации кислоты, а константа гидролиза по второй ступени $K_{Г2}$ – с первой константой диссоциации кислоты. Эта связь выражается соотношениями:

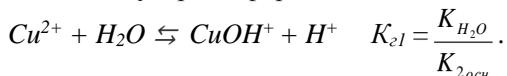
$$K_{Г1} = \frac{K_{H_2O}}{K_{2\text{кисл}}}; \quad K_{Г2} = \frac{K_{H_2O}}{K_{1\text{кисл}}}.$$

Так как первая константа диссоциации кислоты всегда больше второй, то константа гидролиза по первой ступени всегда больше, чем константа гидролиза по второй ступени: $K_{Г1} > K_{Г2}$. Поэтому гидролиз по первой ступени всегда протекает в большей степени, чем по второй. Кроме того, H^+ или OH^- ионы, образующиеся по первой ступени, способствуют смещению равновесия второй ступени влево, а также подавляют гидролиз по второй ступени.

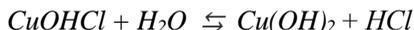
Аналогично проходит гидролиз солей, образованных слабым основанием многовалентного металла. Например, гидролиз хлорида меди (II) протекает по первой ступени с образованием хлорида гидроксомеди



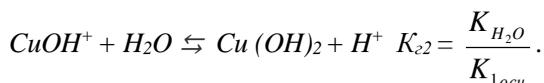
или в ионно-молекулярной форме



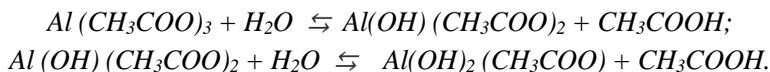
Гидролиз по второй ступени происходит в ничтожно малой степени:



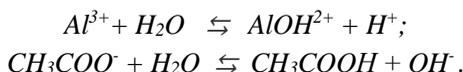
или



Особенно глубоко протекает гидролиз солей, образованных *слабой многоосновной кислотой и слабым основанием многовалентного металла*. Согласно вышеприведенному выражению, константа гидролиза в этом случае обратно пропорциональна произведению констант диссоциации кислоты и основания, то есть ее значение особенно велико. Примером этого случая может служить гидролиз ацетата алюминия, протекающий до основных солей – ацетатов гидроксо- и дигидроксоалюминия:



Рассмотрим для данного случая отдельно гидролиз катиона и гидролиз аниона. Эти процессы выражаются ионно-молекулярными уравнениями:

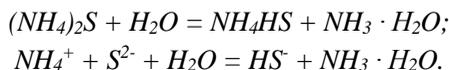


Итак, при гидролизе катиона образуются ионы H^+ , а при гидролизе аниона – ионы OH^- . Эти ионы не могут в значительных концентрациях сосуществовать; они соединяются, образуя молекулы воды. Это приводит к смещению обеих равновесий вправо. Иначе говоря, гидролиз катиона и гидролиз аниона в этом случае усиливают друг друга.

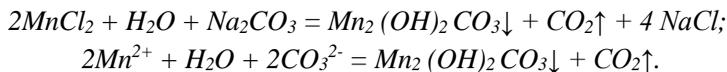
Реакция растворов солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, зависит от соотношения констант диссоциации кислоты и основания, образующих соль. Если константа диссоциации кислоты больше диссоциации основания, то раствор имеет слабокислую реакцию, при обратном соотношении констант диссоциации – слабощелочную.

7.6.3. Необратимый гидролиз солей

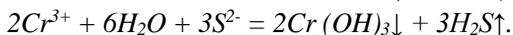
Сульфид аммония $(NH_4)_2S$ вообще неустойчив в водном растворе из-за полного гидролиза; при растворении в воде переходит в гидросульфид аммония NH_4HS и гидрат аммиака $NH_3 \cdot H_2O$:



Карбонаты многих металлов практически нерастворимы в воде и не гидролизуются, будучи внесенные в воду; примером может служить карбонат марганца (II) $MnCO_3$ (минерал *родохрозит*). Однако *получить* осадок $MnCO_3$ по обменной реакции нельзя из-за протекающего необратимого гидролиза:

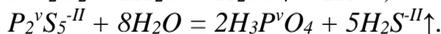
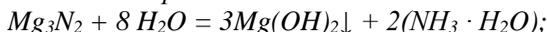


Аналогичны свойства сульфида хрома (III) Cr_2S_3 :

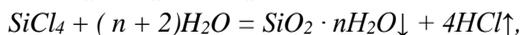


7.6.4. Гидролиз бинарных соединений.

Многие вещества, относимые к типу бинарных соединений, не являющихся солями, не могут существовать в водном растворе вследствие протекания *полного гидролиза*:



Реакции гидролиза бинарных соединений необратимы, и разложение бинарных соединений полное, поэтому следует оберегать бинарные соединения от воздействия воды и влажного воздуха. Так, если открыть склянку с жидким тетрахлоридом кремния

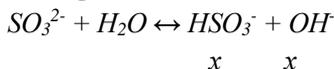


то появляется белый дым – частички $SiO_2 \cdot nH_2O$.

7.6.5. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Чему равна степень гидролиза h и значение pH сульфата натрия в растворе концентрации 0,1 моль/л?

Решение. Na_2SO_3 – соль, образованная сильным основанием $NaOH$ и слабой кислотой H_2SO_3 . Гидролиз протекает по аниону, в сокращенной ионной форме уравнение гидролиза запишется следующим образом:



Константа гидролиза K_g рассчитывается с использованием справочных данных по формуле:

$$K_g = \frac{K_{H_2O}}{K_{2,H_2SO_3}} = \frac{10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-8}} = 1,6 \cdot 10^{-7}.$$

В соответствии с уравнением реакции K_g можно выразить через равновесные концентрации ионов: $K_g = \frac{C_{HSO_3^-} \cdot C_{OH^-}}{C_{SO_3^{2-}}} = \frac{x \cdot x}{C_{соли}}$; отсюда

$$x = C_{OH^-} = \sqrt{K_g \cdot C_{соли}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1} = 1,3 \cdot 10^{-4}$$

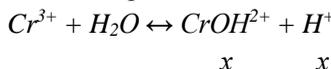
Степень гидролиза h показывает долю прогидролизовавшихся молекул и рассчитывается по формуле: $h = \frac{x}{C_{\text{соли}}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-4}}{0,1} = 1,3 \cdot 10^{-3}$;

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg \frac{K_{H_2O}}{C_{OH^-}} = -\lg \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-4}} = 10,11$$

Ответ: $pH = 10,11$.

Пример 2. Вычислите константу гидролиза и степень гидролиза раствора сульфата хрома $Cr_2(SO_4)_3$, pH которого равен 3.

Решение. $Cr_2(SO_4)_3$ - соль, образованная слабым основанием $Cr(OH)_3$ и сильной кислотой H_2SO_4 . Гидролиз протекает по катиону, в сокращенной ионной форме уравнение гидролиза запишется следующим образом:



Константа гидролиза K_g рассчитывается с использованием справочных данных по формуле

$$K_g = \frac{K_{H_2O}}{K_{3,Cr(OH)_3}} = \frac{10^{-14}}{7,9 \cdot 10^{-11}} = 1,3 \cdot 10^{-4}.$$

Вычислим концентрацию ионов водорода, исходя из значения $pH = -\lg C_{H^+}$. Отсюда, $C_{H^+} = 10^{-pH} = 10^{-3}$. В соответствии с уравнением реакции, K_g можно выразить через равновесные концентрации ионов:

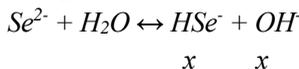
$$K_g = \frac{C_{CrOH^{2+}} \cdot C_{H^+}}{C_{\text{соли}}} = \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{C_{\text{соли}}}, \text{ отсюда } C_{\text{соли}} = \frac{10^{-6}}{1,3 \cdot 10^{-4}} = 0,77 \cdot 10^{-2}.$$

Степень гидролиза h показывает долю прогидролизовавшихся молекул и рассчитывается по формуле: $h = \frac{C_{H^+}}{C_{\text{соли}}} = \frac{10^{-3}}{0,77 \cdot 10^{-2}} = 0,13$.

Ответ: $K_g = 1,3 \cdot 10^{-4}$, $h = 0,13$.

Пример 3. Вычислите константу диссоциации селенистоводородной кислоты H_2Se , если pH 0,05 M раствора Na_2Se , равен 11,85.

Решение. Na_2Se – соль, образованная сильным основанием $NaOH$ и слабой кислотой H_2Se . Гидролиз протекает по аниону, в сокращенной ионной форме уравнение гидролиза запишется следующим образом:



Вычислим концентрацию ионов водорода, исходя из значения $pH = -\lg C_{H^+}$. Отсюда, $C_{H^+} = 10^{-pH} = 10^{-11,85} = 1,41 \cdot 10^{-12}$. Вычислим

концентрацию ионов OH^- : $C_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}^+}} = \frac{10^{-14}}{1,41 \cdot 10^{-12}} = 0,71 \cdot 10^{-2}$. В соот-

ветствии с уравнением реакции K_z можно выразить через равновесные концентрации ионов:

$$K_z = \frac{C_{\text{HS}e^-} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{Se}^{2-}}} = \frac{x \cdot x}{C_{\text{соль}}} = \frac{(0,71 \cdot 10^{-2})^2}{0,05} = 10^{-3}.$$

Константа гидролиза K_z рассчитывается по формуле: $K_z = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{2,\text{H}_2\text{S}}}$, от-

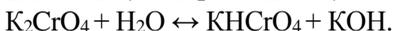
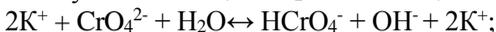
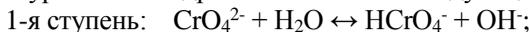
сюда, $K_{2,\text{H}_2\text{S}} = K_{\text{B}}/K_z$.

Подставляем значения и получаем: $K_{2,\text{H}_2\text{S}} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}$

Ответ: $K_{2,\text{H}_2\text{S}} = 10^{-11}$.

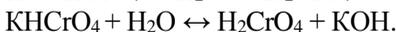
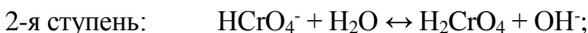
Пример 4. Вычислите константы гидролиза раствора хромата калия K_2CrO_4 и напишите уравнения гидролиза. По какой ступени гидролиз протекает в большей степени?

Решение. K_2CrO_4 - соль, образованная сильным основанием KOH и слабой кислотой H_2CrO_4 . Гидролиз протекает по аниону, в сокращенной ионной форме уравнение гидролиза запишется следующим образом:



Константа гидролиза $K_{1,z}$ рассчитывается по формуле:

$$K_{1,z} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{2,\text{H}_2\text{CrO}_4}} = \frac{10^{-14}}{3,2 \cdot 10^{-7}} = 3 \cdot 10^{-8}.$$



Константа гидролиза $K_{2,z}$ рассчитывается по формуле:

$$K_{2,z} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{1,\text{H}_2\text{CrO}_4}} = \frac{10^{-14}}{1,1 \cdot 10^{-1}} = 1 \cdot 10^{-13}.$$

Так как $K_{1,z} > K_{2,z}$, то гидролиз по второй ступени практически не протекает.

Ответ: гидролиз по второй ступени практически не протекает.

7.6.6. Задания для самостоятельного решения

1. Составить молекулярное и ионное уравнения гидролиза нитрата аммония. Вычислите константу гидролиза. Каковы степень гидролиза соли в растворе и pH 0,005 М раствора?
2. Составить молекулярное и ионное уравнения гидролиза ацетата натрия. Вычислите константу гидролиза. Каковы степень гидролиза соли в растворе и pH 0,82 % раствора?
3. Составить молекулярное и ионное уравнения гидролиза ортофосфата калия. Вычислите константу гидролиза. Каковы степень гидролиза соли в растворе и pH 0,03н раствора?
4. Составить молекулярное и ионное уравнения гидролиза хлорида аммония. Вычислите константу гидролиза. Каковы степень гидролиза соли в растворе и pH 0,5% раствора?
5. Составить молекулярное и ионное уравнения гидролиза формиата калия. Вычислите константу гидролиза. Каковы степень гидролиза соли в растворе и pH 0,1н раствора?
6. Составить молекулярное и ионное уравнения гидролиза щавелевокислого натрия. Вычислите константу гидролиза. Каковы степень гидролиза соли в растворе и pH 0,02 н раствора?
7. Составить молекулярное и ионное уравнения гидролиза формиата аммония. Вычислите константу гидролиза. Каковы степень гидролиза соли в растворе и pH 0,02 н раствора?
8. Составить молекулярное и ионное уравнения гидролиза гидрокарбоната натрия. Вычислите константу гидролиза. Каковы степень гидролиза соли в растворе и pH 0,2 н раствора?
9. Составить молекулярное и ионное уравнения гидролиза гидросульфида калия. Вычислите константу гидролиза. Каковы степень гидролиза соли в растворе и pH 3 % раствора NaHS?
10. Составить молекулярное и ионное уравнения гидролиза хлористого железа (III). Вычислите константу гидролиза. Каковы степень гидролиза соли в растворе и pH 0,05 М раствора?
11. Составить молекулярное и ионное уравнения гидролиза гидрофосфата натрия. Вычислите константу гидролиза. Каковы степень гидролиза соли в растворе и pH 0,5М раствора?
12. Составить молекулярное и ионное уравнения гидролиза дигидрофосфата натрия. Вычислите константу гидролиза. Каковы степень гидролиза соли в растворе и pH 1М раствора?
13. Составить молекулярное и ионное уравнения гидролиза цианида калия. Вычислите константу гидролиза. Каковы степень гидролиза соли в растворе и pH 0,03М раствора?

14. Вычислить константу и степень гидролиза ортофосфата калия. Каково значение рН в 3н растворе Na_3PO_4 ?
15. Составить молекулярное и ионное уравнения гидролиза хлорида кобальта. Вычислите константу гидролиза. Каковы степень гидролиза соли в растворе и рН 0,5М раствора?
16. Составить молекулярное и ионное уравнения гидролиза карбоната калия. Вычислите константу гидролиза. Каковы степень гидролиза соли в растворе и рН 5%-го раствора?
17. Вычислить константу гидролиза фторида калия, определить степень гидролиза этой соли в 0,01 М растворе и рН раствора.
18. Вычислить рН 0,02 н раствора соды Na_2CO_3 , учитывая только первую ступень гидролиза.
19. Сравнить степень гидролиза соли и рН среды в 0,1 М и 0,001 М растворах цинанида калия.
20. рН 0,1М раствора натриевой соли органической одноосновной кислоты равен 10. Вычислить K диссоциации этой кислоты.
21. Почему раствор NaHCO_3 имеет слабощелочную среду, а NaHSO_3 слабокислую реакцию? Ответ обосновать, приняв концентрации обеих солей равными 0,1М.
22. Вычислить константу гидролиза карбоната натрия, степень гидролиза соли и рН среды в 0,1 М растворе.
23. Вычислить константу гидролиза ортофосфата калия. Каково значение рН в 2,4М растворе Na_3PO_4 ? Определить степень гидролиза.
24. Вычислить константу гидролиза сульфита натрия, степень гидролиза и рН 0,6 М раствора.
25. Вычислите рН 0,2 М раствора HCOONa , если $K_d(\text{HCOOH}) = 1,7 \cdot 10^{-4}$.
26. Оцените рН раствора, полученного растворением 0,001г NH_4Cl в 10л воды. $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
27. Вычислите рН раствора, в 5л которого содержится 20 г NH_4Cl , если $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
28. Объясните, почему при введении в раствор FeCl_3 раствора соды в осадок выпадает не карбонат железа, а его гидроксид. Напишите уравнения протекающих процессов.
29. Составьте уравнение реакций, протекающих в водных растворах:
 а) $\text{AlCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ б) $\text{AlCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 в) $\text{AlCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
30. В чем состоит отличие реакций гидролиза $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и Al_2S_3 ?

7.7. Ионообменные реакции в растворах

7.7.1. Произведение растворимости

Равновесие в насыщенных растворах описывают исходя из правила растворимости. Если осадок переходит в раствор по схеме:



Правило произведения растворимости выражается следующим образом:

$$ПП_a = a_{Me}^{n \cdot m+} \cdot a_A^{m \cdot n-} = const,$$

так как $a_{Me}^{n \cdot m+} = [Me^{m+}]^n \cdot f_{+}^n$; $a_A^{m \cdot n-} = [A^{n-}]^m \cdot f_{-}^m$,

то $ПП_a = [Me^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m \cdot f_{\pm}^{n+m}$,

где f_{\pm} – средний коэффициент активности, который согласно предельному закону Дебая и Хюккеля учитывается в вычислениях, если ионная сила раствора больше 10^{-4} .

Если произведение растворимости мало и в насыщенном растворе нет постороннего электролита, $f_{\pm} \rightarrow 1$, а активность приравнивается к концентрации.

В этом случае правило произведения растворимости записывается:

$$ПП = [Me^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m.$$

Зная растворимость осадка в воде, можно рассчитать его произведение растворимости. А также растворимость осадка может быть определена из произведения растворимости. Образование осадков происходит лишь при условии, если произведение концентраций (точнее, активностей) соответствующих ионов превысит величину произведения растворимости осаждаемого соединения при данной температуре.

В насыщенном растворе $[Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = ПП = 1,6 \cdot 10^{-8}$;

в ненасыщенном – $[Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] < ПП$;

в пересыщенном – $[Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] > ПП$.

Из пересыщенных растворов выпадает осадок. При выпадении осадка постепенно уменьшается концентрации $[Pb^{2+}] \cdot u[SO_4^{2-}]$, то есть раствор перестает быть пересыщенным, с течением времени устанавливается динамическое равновесие насыщенный *раствор* \leftrightarrow *осадок*.

Абсолютно нерастворимых веществ не существует, $ПП > 0$. Следовательно, ни одно осаждение не бывает совершенно полным.

Растворимость осадка можно рассчитать по формуле:

$$S_{Me_nA_m} = \frac{1}{f_{\pm}} \sqrt{\frac{ПП_{Me_nA_m}}{n^n \cdot m^m}},$$

где S – растворимость осадка (в молях на литр); n , m – заряды ионов осадка.

Различные сильные электролиты, присутствующие в растворе, слишком большое количество осадителя обычно повышают растворимость осадка. Влияние посторонних электролитов носит название *солевой эффект*.

Растворимость осадка в растворе электролита вычисляется с учетом коэффициентов активности. В этом случае оценивают ионную силу раствора μ , которая определяется общей солевой концентрацией по уравнению

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2.$$

Затем по закону Дебая и Хюккеля или по таблицам справочной литературы находят коэффициенты активности ионов осадка при данной ионной силе раствора. Найденный коэффициент активности используют для вычисления растворимости по формуле

$$S = [Me^+] = [A^-] = \sqrt{\frac{ПП_{MeA}}{f_{\pm}}}.$$

7.7.2. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Вычислить произведение растворимости сульфита кальция, если его растворимость при температуре 20 °С равна $4,3 \cdot 10^{-2}$ г в литре раствора.

Решение. Для вычисления произведения растворимости необходимо выразить растворимость вещества в молях на литр. Молекулярная масса $CaSO_3$ равна 120,2. Следовательно,

1 моль – 120,2 г;

x моль – $4,3 \cdot 10^{-2}$ г;

$$x = \frac{4,3 \cdot 10^{-2}}{120,2} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ з – молей / л};$$

Ответ: $ПП = 3,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Пример 2. Вычислить растворимость сульфата бария в воде, если $ПП = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Ионы Ba^{2+} , SO_4^{2-} переходят в раствор согласно уравнению



следовательно, растворимость

$$S = [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{ПП_{BaSO_4}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л},$$

поскольку растворимость менее 10^{-4} моль/л, нет необходимости учитывать коэффициент активности.

Ответ: $S = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Пример 3. Рассчитать растворимость сульфата бария в растворе, в литре которого содержится 0,01 моля сульфата натрия.

Решение. Одноименным к иону осадка является сульфат-ион. Поэтому растворимость $BaSO_4$ вычисляется исходя из концентрации ионов бария:

$$S = [Ba^{2+}] = \frac{ПП_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}] + X},$$

где X – избыточная концентрация одноименного иона.

$$\text{Значит, } S = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{10^{-5} + 10^{-2}} \cong 10^{-8} \text{ моль / л},$$

Растворимость сульфата бария в присутствии сульфата натрия уменьшается по сравнению с растворимостью его в воде (см. предыдущий пример) в $10^{-5}/10^{-8} = 1000$ раз.

Ответ: $S = 1 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Пример 4. Вычислить растворимость оксалата кальция в 0,1 М растворе хлорида калия ($ПП_{CaC_2O_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$).

Решение. Находим концентрацию ионов Ca^{2+} и $C_2O_4^{2-}$ из величины PP оксалата кальция:

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] = \sqrt{ПП_{Ca_2C_2O_4}} = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9}} = 4,79 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{Ионная сила раствора } \mu = 1/2(4,79 \cdot 10^{-5} \cdot 2^2 + 4,79 \cdot 10^{-5} \cdot 2^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1.$$

Для определения коэффициента активности f_i пользуются справочными таблицами (см. приложение, табл. 11).

Коэффициенты активности ионов Ca^{2+} и $C_2O_4^{2-}$ в растворе с ионной силой 0,1 равны

$$f_{Ca^{2+}} = f_{C_2O_4^{2-}} = 0,33.$$

$$\text{Следовательно, } S = \sqrt{\frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{0,33^2}} \cong 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}.$$

$$\frac{1,26 \cdot 10^{-4}}{4,79 \cdot 10^{-5}} = 2,6$$

Таким образом, растворимость осадка в 0,1 М растворе хлористого калия в 2,6 раза больше, чем в воде.

Ответ: $S = 1,26 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Пример 5. Смешали равные объемы 0,0001 М растворы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SO_4 . Выпадет ли осадок?

Решение. При смешивании равных объемов растворов концентрации каждого из указанных веществ уменьшается вдвое и станут равными 0,00005 М или $5 \cdot 10^{-5}$ М. Поскольку соли как сильные электролиты в водных растворах диссоциированы практически нацело, а каждая молекула указанных солей, диссоциируя, образует по одному иону Pb^{2+} и SO_4^{2-} , концентрации этих ионов после смешения будут равны:

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$
$$\text{ПР} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-5} = 25 \cdot 10^{-10} = 2,5 \cdot 10^{-9}.$$

Так как $2,5 \cdot 10^{-9} < 1,6 \cdot 10^{-8}$, то есть величины $\text{ПР}_{\text{PbSO}_4}$ при данной температуре, раствор получается ненасыщенным относительно PbSO_4 и осадок этой соли не образуется.

Ответ: осадок не образуется.

7.7.3. Задания для самостоятельного решения

1. Вычислить произведение растворимости фторида кальция, если массовая концентрация насыщенного раствора соли равна 0,017 г/л.

2. Вычислить растворимость хлорида серебра $\text{ПР} = 1 \cdot 10^{-10}$ (моль/л и г/л); а) в чистой воде; б) в 0,1 М KCl , в) в 0,1 М KNO_3

3. Рассчитать концентрацию сульфат ионов, необходимую для образования осадка при смешивании одинаковых объемов 0,005 н растворов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SO_4 ?

4. Вычислить произведение растворимости сульфита стронция, если его растворимость $4,3 \cdot 10^{-2}$ г в литре раствора.

5. Вычислить растворимость йодида свинца $\text{ПР} = 7,1 \cdot 10^{-9}$ (моль/л и г/л); а) в чистой воде; б) в 0,01 М KNO_3 , г) в 0,1 М KI

6. К 150 мл раствора хлорида серебра прибавили 10 мл 3 % хлорида натрия. Какова концентрация ионов серебра в растворе?

7. Рассчитать произведение растворимости фосфата магния, если его растворимость равна 0,001 моль/л.

8. Вычислить растворимость сульфата свинца $\text{ПР} = 1,6 \cdot 10^{-8}$ (моль/л и г/л); а) в чистой воде; б) в 0,01 М H_2SO_4 , г) 0,01 М NaCl

9. Смешали равные объемы 0,0001 М растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SO_4 . Выпадет ли осадок?

10. Как изменится величина произведения растворимости сульфата бария, если его растворимость увеличится в два раза?

11. Вычислить растворимость сульфита стронция $\text{ПР} = 4 \cdot 10^{-8}$ (моль/л и г/л); а) в чистой воде; б) в 0,1 М KCl , в) в 0,1 М K_2SO_4

12. При какой концентрации гидроксид ионов произойдет осаждение железа из 0,1 М раствора хлорного железа?

13. Определить величину произведения растворимости гидроксида хрома, если известно, что его растворимость $9 \cdot 10^{-7}$ г в литре раствора

14. Вычислить растворимость оксалата кальция $IP=2,3 \cdot 10^{-9}$ (моль/л и г/л); а) в чистой воде; б) в 0,01М KNO_3 , в) в 0,1 М $(NH_4)_2C_2O_4$

15. К 100 мл 0,1 М раствора сульфата меди прибавлено 5 мл сероводородной воды. Образуется ли осадок?

16. Вычислить произведение растворимости хромата бария, если массовая концентрация насыщенного раствора соли равна 2,7 мг/л.

17. Вычислить растворимость карбоната никеля $IP = 6,6 \cdot 10^{-10}$ (моль/л и г/л); а) в чистой воде; б) в 0,1М KNO_3 , в) в 0,05М Na_2CO_3 .

18. К 1000 мл 0,01 М $Ca(NO_3)_2$ прибавили 2,68 г оксалата натрия. Достигнута ли практическая полнота осаждения иона Ca^{2+} в виде оксалата кальция?

19. Рассчитать произведение растворимости хромата бария, если 400г насыщенного раствора содержит $1,22 \cdot 10^{-3}$ г соли.

20. Вычислить растворимость карбоната марганца $IP=1,8 \cdot 10^{-11}$ (моль/л и г/л); а) в чистой воде; б) в 0,1М $NaCl$, в) в 0,1 М Na_2CO_3

21. Выпадает ли осадок сульфат бария при смешивании 2 мл 10^{-5} М хлорида бария и 2 мл 10^{-5} М серной кислоты?

22. Определить величину произведения растворимости $MgNH_4PO_4$, если в 400г насыщенного раствора содержится $3,4 \cdot 10^{-3}$ г этой соли.

23. Вычислить растворимость фосфата магния $IP = 1 \cdot 10^{-13}$ (моль/л и г/л); а) в чистой воде; б) в 0,1М KCl , в) в 0,01 М $MgCl_2$.

24. Какой осадок выпадет первым при действии $AgNO_3$ на раствор, содержащий Cl^- и Br^- с 1 моль/л и 10^{-4} моль/л соответственно?

25. Найти произведение растворимости хромата серебра, если растворимость его $3,1 \cdot 10^{-4}$ г в 100 г раствора.

26. Вычислить растворимость карбоната меди $IP=2,5 \cdot 10^{-10}$ (моль/л и г/л); а) в чистой воде; б) в 0,1М $CuSO_4$, в) в 0,1М KI .

27. Выпадает ли осадок $Mg(OH)_2$ при действии на 2 мл 0,2 М $MgSO_4$ равного объема 0,2 М NH_3 ?

28. 400 мл насыщенного раствора хромата бария содержит $1,22 \cdot 10^{-3}$ г соли. Рассчитать произведение растворимости.

29. Какой осадок выпадет первым при действии K_2CrO_4 на раствор, содержащий Ba^{2+} и Pb^{2+} ионы?

30. Можно ли разделить магний и железо в виде гидроксида из раствора, содержащего 0,01 М хлорид железа и хлорид магния?

8. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

8.1. Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительными называются реакции, в которых происходит изменение степени окисления элементов, образующих молекулы реагирующих веществ.

Поскольку изменение степени окисления атома может произойти только в результате присоединения или отдачи электронов, то окислительно-восстановительные реакции можно определить как реакции, в которых происходит переход электронов от одних атомов к другим.

Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются **восстановителями**, а сам процесс отдачи электронов называется **окислением**.

Пример: $\text{Cu}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Cu}^{+2}$, $2\text{Br}^- - 2e^- \rightarrow \text{Br}_2^0$, $\text{Fe}^{2+} - 1e^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$.

При окислении степень окисления повышается.

Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, называются **окислителями**, а процесс присоединения электрона называется **восстановлением**.

Пример: $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}^0$, $\text{Cl}_2^0 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$, $\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$.

При восстановлении степень окисления элемента понижается.

Уравнения, которые выражают процессы окисления и восстановления, называются **электронными уравнениями**.

Окисление всегда сопровождается восстановлением, а восстановление – окислением.

В процессе окислительно-восстановительной реакции восстановитель окисляется, а окислитель восстанавливается.

Реакция является окислительно-восстановительной (см. рис.1)

- когда в ней участвуют или в результате ее образуются простые вещества — металлы и неметаллы;
- когда в результате реакции изменяется состав ионов, входящих в состав реагирующих веществ;
- в большинстве случаев, когда число исходных веществ не равно числу продуктов реакции.

Окислительно-восстановительные реакции подчиняются не только **закону сохранения массы**, но и **закону сохранения электрического заряда**, согласно которому, **число электронов, отданных в данной реакции восстановителем, должно равняться числу электронов, присоединенных окислителем**.

Поэтому расстановка коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций осуществляют с таким расчетом, чтобы наступил баланс по электронам.



Рис. 1 Признаки окислительно-восстановительной реакции

Типы окислительно-восстановительных реакций

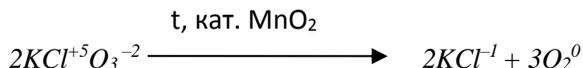
Различают несколько типов окислительно-восстановительных реакций.

Чаще всего такие реакции бывают *межмолекулярными*, в них функции окислителя и восстановителя разделены между веществами:



(здесь $FeCl_3$ – окислитель, KI – восстановитель).

Реакции, в которых внутри одного вещества атомы одного элемента окисляются, а атомы другого — восстанавливаются, называются *внутримолекулярными*:



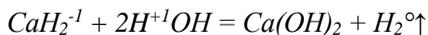
(здесь функции окислителя и восстановителя совмещены в реагенте $KClO_3$).

Если атомы одного из элементов вещества и окисляются, и восстанавливаются, то это – реакции *дисмутации*:



(здесь Cl^{+5} окисляется до Cl^{+7} и одновременно восстанавливается до Cl^{-1}).

Когда в окислителе и восстановителе присутствуют атомы одного и того же элемента в разных степенях окисления, а в результате реакции получают продукт, где элемент имеет промежуточную степень окисления, то это — реакция *конмутации*:



(здесь H^{-1} окисляется, а H^{+1} восстанавливается до H^0 , степень окисления O – промежуточная между -1 и $+1$).

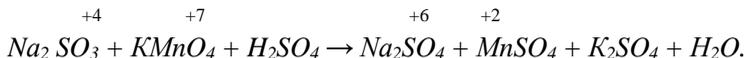
8.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

8.2.1. Метод электронного баланса

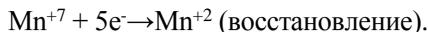
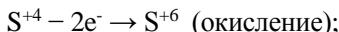
- Записывают схему реакции:



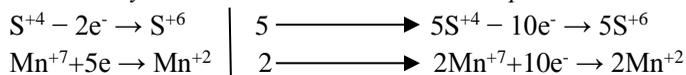
- Определяют атомы каких элементов изменяют степень окисления:



- Составляют электронные уравнения процессов окисления и восстановления:



- Умножают полученные электронные уравнения на наименьшие множители для установления баланса по электронам:



- Переносят из; электронных уравнений в молекулярное уравнение реакции:



- Проверяют выполнение закона сохранения массы (число атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковым) и, если требуется, вводят новые или изменяют полученные коэффициенты:

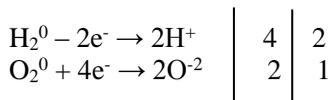
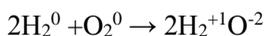


При составлении электронных уравнений учитывают число атомов:

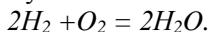
- в молекулах простых веществ (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2 , O_3 , N_2 , H_2);
- в молекулах бинарных соединений: оксидов, карбидов, гидридов, фосфидов;

- в молекулах органических веществ.

Например:

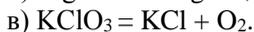
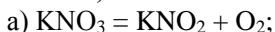


После переноса коэффициентов из электронных уравнений в молекулярное получим:



8.2.1.1. Задания для самостоятельного решения

1. Какие из приведенных реакций являются внутримолекулярными? Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Укажите восстановитель, окислитель.



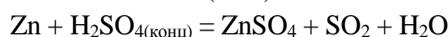
Укажите сумму коэффициентов перед всеми веществами молекулярного строения.

2. Какие ОВР относятся к реакциям диспропорционирования? Расставьте коэффициенты в реакциях:



Укажите сумму коэффициентов перед всеми бинарными соединениями.

3. Определите методом электронного баланса коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций:



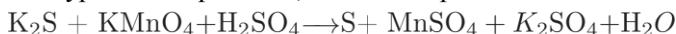
Укажите сумму коэффициентов перед всеми бинарными соединениями.

4. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в уравнении окислительно-восстановительной реакции, схема которой



Укажите сумму коэффициентов перед веществами молекулярного строения.

5. Найдите сумму коэффициентов перед формулами сульфида калия и воды в уравнении реакции, схема которой



6. Найдите сумму коэффициентов перед формулами селена и воды в уравнении реакции, схема которой



7. Определите сумму коэффициентов перед формулами продукта окисления и продукта восстановления в уравнении химической реакции, схема которой



8. Определите сумму коэффициентов перед формулами продукта окисления и продукта восстановления в уравнении химической реакции, схема которой

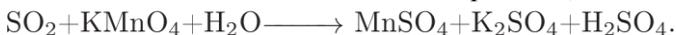


9. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в уравнении окислительно-восстановительной реакции, схема которой



Укажите сумму коэффициентов перед веществами молекулярного строения.

10. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в уравнении окислительно-восстановительной реакции, схема которой



Укажите сумму коэффициентов перед веществами молекулярного строения.

11. Определите сумму коэффициентов перед формулами продукта окисления и продукта восстановления в уравнении химической реакции, схема которой



12. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в уравнении окислительно-восстановительной реакции, схема которой



Укажите сумму коэффициентов перед кислородсодержащими веществами молекулярного строения.

13. Найдите сумму коэффициентов перед формулами всех соединений марганца в уравнении реакции, схема которой



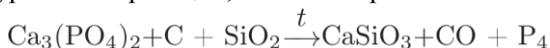
14. Определите коэффициент перед формулой продукта восстановления в уравнении химической реакции, протекающей по схеме



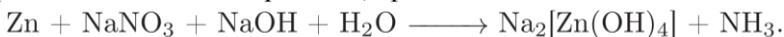
15. Определите коэффициент перед формулой продукта восстановления в уравнении химической реакции, протекающей по схеме:



16. Найдите сумму коэффициентов перед формулами углерода и фосфора в уравнении реакции, схема которой



17. Определите коэффициент перед формулой продукта окисления в уравнении химической реакции, протекающей по схеме



18. Определите коэффициент перед формулой продукта окисления в уравнении химической реакции, протекающей по схеме



19. Определите сумму коэффициентов перед формулами продукта окисления и продукта восстановления в уравнении химической реакции, схема которой



20. Определите сумму коэффициентов перед формулами продукта окисления и продукта восстановления в уравнении химической реакции, схема которой



21. Найдите сумму коэффициентов перед формулами брома и воды в уравнении реакции, схема которой

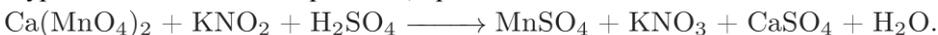


22. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в уравнении окислительно-восстановительной реакции, схема которой



Укажите сумму коэффициентов перед веществами молекулярного строения.

23. Определите коэффициент перед формулой продукта окисления в уравнении химической реакции, протекающей по схеме

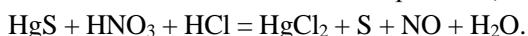


24. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в уравнении окислительно-восстановительной реакции, схема которой



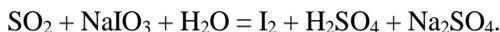
Укажите сумму коэффициентов перед веществами молекулярного строения.

25. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в уравнении окислительно-восстановительной реакции, схема которой

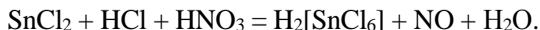


Укажите сумму коэффициентов перед веществами немолекулярного строения.

26. Определите коэффициент перед формулой окислителя в уравнении химической реакции, протекающей по схеме



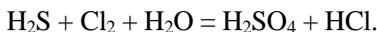
27. Определите коэффициент перед формулой продукта окисления в уравнении химической реакции, протекающей по схеме



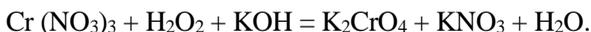
28. Определите сумму коэффициентов перед формулами кислородсодержащих кислот в уравнении химической реакции, протекающей по схеме



29. Определите коэффициент перед формулой продукта восстановления в уравнении химической реакции, протекающей по схеме



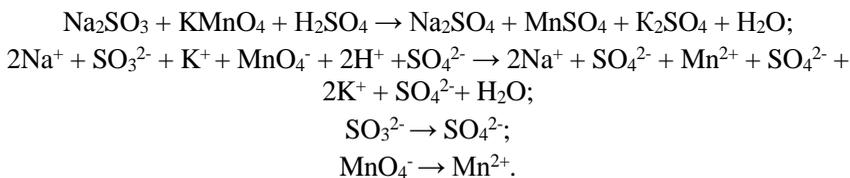
30. Определите коэффициент перед формулой продукта восстановления в уравнении химической реакции, протекающей по схеме



8.2.2. Ионно-электронный метод

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в *водных растворах*, предпочтительнее использовать **ионно-электронный метод**. Этот метод основан на составлении **уравнений полуреакций** восстановления иона (молекулы) окислителя и окисления иона (молекулы) восстановителя. Поэтому этот метод называют также **методом полуреакций**.

▪ *Записывают схему реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах и определяют ионы и молекулы, которые изменяют степень окисления:*



Участие в реакции ионов H^+ говорит о том, что процесс протекает в кислой среде.

▪ Составляют ионно-молекулярное уравнение каждой полуреакции и уравнивают числа атомов всех элементов.

Число атомов кислорода уравнивают, используя молекулы воды или ионы OH^- .

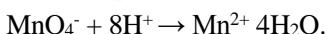
Если исходный ион или молекула содержат больше атомов кислорода, чем продукт реакции, то

- избыток атомов кислорода в кислой среде связывается ионами H^+ в молекулы воды,
- в нейтральной и щелочной среде избыток атомов кислорода связывают молекулами воды в группы OH^- .

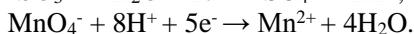
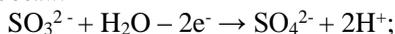
Если исходный ион или молекула содержит меньшее число атомов кислорода, чем продукт реакции, то

- недостаток атомов кислорода в кислых и нейтральных растворах компенсируется за счет молекул воды;
- в щелочных растворах – за счет ионов OH^- .

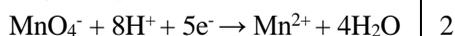
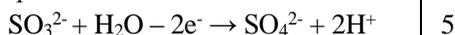
В данном случае среда кислая, поэтому ионно-молекулярные уравнения полуреакций имеют вид:



▪ Составляют электронно-ионные уравнения полуреакций. Для этого в левую часть каждой полуреакции добавляют (или вычитают) электроны с таким расчетом, чтобы суммарный заряд в левой к правой части стал одинаковым:



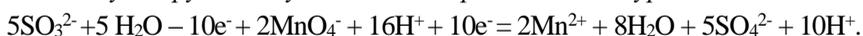
▪ Умножают полученные уравнения на наименьшие множители, для баланса по электронам:



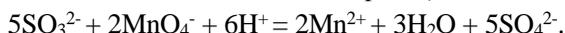
или после умножения:



▪ Суммируют полученные электронно-ионные уравнения:



▪ Сокращают подобные члены и получают ионно-молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции:



▪ По полученному ионно-молекулярному уравнению составляют молекулярное уравнение. Для этого по схеме реакции определяют, из каких молекул получены данные ионы:



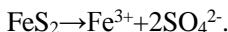
8.2.3. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Напишите уравнение реакции окисления дисульфида железа (II) концентрированной азотной кислотой. Составьте схему электронно-ионного баланса.

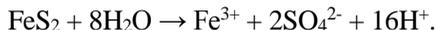
Решение. HNO_3 – сильный окислитель, поэтому сера будет окисляться до максимальной степени окисления S^{+6} , а железо до Fe^{+3} , при этом HNO_3 может восстанавливаться до NO или NO_2 . Рассмотрим случай восстановления до NO_2 .



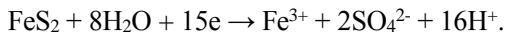
Где будет находиться H_2O (в левой или правой части), пока неизвестно. Используем теперь *метод электронно-ионного баланса*. Рассмотрим полуреакцию окисления. Молекула FeS_2 превращается в ион Fe^{3+} , так как $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ полностью диссоциирует на ионы, и два иона SO_4^{2-} (диссоциация H_2SO_4):



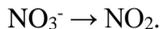
Для того, чтобы уравнивать кислород, в левую часть, добавим 8 молекул H_2O , а в правую – 16 ионов H^+ (среда кислая!):



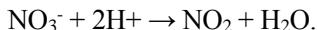
Заряд левой части равен 0, заряд правой +15, поэтому FeS_2 должен отдать 15 электронов:



Рассмотрим теперь полуреакцию восстановления нитрат-иона:



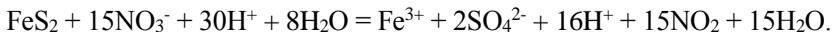
Необходимо отнять у NO_3^- один атом O . Для этого к левой части добавим 2 иона H^+ (кислая среда), а к правой — одну молекулу H_2O :



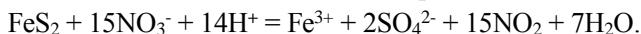
Для уравнивания заряда к левой части (заряд +1) добавим один электрон:



Полный электронно-ионный баланс имеет вид:



Сократив обе части на 16H^+ и $8\text{H}_2\text{O}$, получим сокращенное ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции:



Добавив в обе части уравнения соответствующее количество ионов по три иона NO_3^- и H^+ , находим молекулярное уравнение реакции:



8.2.4. Задания для самостоятельного решения

С помощью ионно-электронных уравнений расставить коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

1. $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$
4. $\text{P} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
5. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
6. $\text{K}_2\text{HPO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow$
7. $\text{SO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots + \text{NO}$
8. $\text{PbO}_2 + \text{MnO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
9. $\text{Sb} + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{SbO}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
10. $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
11. $\text{NaOI} + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
12. $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$
13. $\text{Sb} + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{SbO}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
14. $\text{KNO}_3 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO} + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
15. $\text{SnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
16. $\text{CO} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
17. $\text{HAsO}_2 + \text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NaCl}$
18. $\text{K}_2\text{HPO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
19. $\text{SO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$
20. $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
21. $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$
22. $\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
23. $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
24. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
25. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
26. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
27. $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaCl}$
28. $\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaBr} + \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
29. $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
30. $\text{Zn} + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

8.3. Влияние различных факторов на ход окислительно-восстановительных реакций

На ход окислительно-восстановительных реакций влияют:

▪ среда, в которой протекает реакция, влияет на изменение степени окисления атомов и, поэтому, окислительно-восстановительный процесс между одними и теми же веществами в разных средах приводит к образованию различных продуктов.

Например, перманганат-ионы MnO_4^- (малиновая окраска раствора)

▪ в кислой среде восстанавливаются до катионов Mn^{2+} (бесцветный раствор),

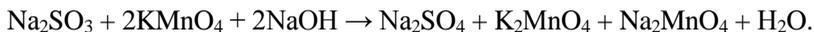
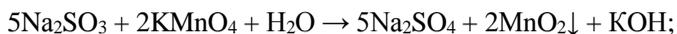
▪ в нейтральной – до MnO_2 (бурый осадок),

▪ в сильнощелочной – до манганат-ионов MnO_4^{2-} (зеленая окраска раствора).

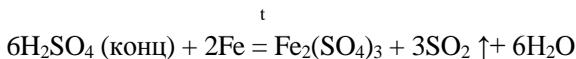
Для создания кислой среды обычно используют серную кислоту. Азотную и соляную кислоту применяют редко, поскольку первая является сильным окислителем, а вторая способна окисляться.

Для создания щелочной среды применяются растворы KOH и NaOH.

Примеры влияния среды на характер продуктов окислительно-восстановительной реакции:



▪ концентрация реагирующих веществ и температура особенно заметно влияют на окислительно-восстановительные реакции с участием кислот и щелочей. Например:

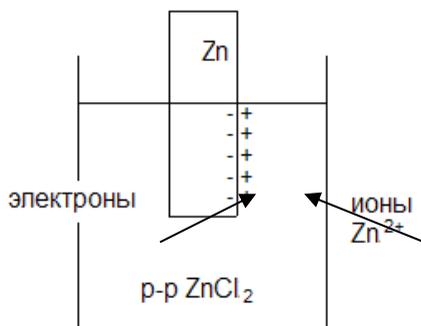


▪ катализаторы, например, в присутствии катализатора – иодида натрия NaI тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ окисляется пероксидом водорода

H_2O_2 до тетраионата натрия $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, а в присутствии катализатора – молибденовой кислоты H_2MoO_4 – до гидросульфата натрия NaHSO_4 .

8.4. Ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений)

При погружении пластинки металла (например, Zn) в водный раствор его соли (или другого электролита) на границе раздела металл-раствор возникает *двойной слой* электрических зарядов. Образование двойного электрического слоя обусловлено выходом (под действием молекул H_2O) части ионов металла (Zn^{2+}) с поверхности пластинки в раствор. При этом пластинка заряжается отрицательно, поскольку в ней остаются нескомпенсированные электроны проводимости (от каждого атома Zn, перешедшего в раствор в виде иона Zn^{2+} , по два электрона: $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$). Ионы металла, покинувшие пластинку, не уходят в глубь раствора, а, притягиваемые отрицательным зарядом пластинки, выстраиваются вдоль ее поверхности и совместно с электронами пластинки образуют двойной электрический слой.



Пластинку металла, погруженную в раствор электролита, называют электродом, а разность потенциалов образовавшегося при этом двойного электрического слоя — электродным потенциалом (E).

Образование двойного электрического слоя процесс динамический и обратимый. При данных условиях (температуре, концентрации раствора, pH) между электродом и раствором устанавливается равновесие, характеризующееся определенным значением электродного потенциала.

Значение электродного потенциала, отвечающее стандартным условиям (концентрация раствора – 1 моль/л, $T = 298 \text{ K}$, $P = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$), называется стандартным электродным потенциалом данного металла и обозначается E^0 .

Измерить абсолютное значение электродного потенциала металла невозможно, поскольку нет способа подключить измерительный прибор к двойному электрическому слою. Для измерения φ^0 собирают гальванический элемент, состоящий из электрода исследуемого металла, помещенного в раствор его соли, и электрода сравнения. Обычно в качестве электрода сравнения используют стандартный водородный электрод, представляющий собой пластинку Pt, погруженную в 1 М раствор HCl, через который под давлением 1 атм пропускают газообразный водород, который адсорбируется на очерненной платине. Потенциал стандартного водородного электрода условно принимают равным нулю. При помощи вольтметра измеряют разность потенциалов собранного гальванического элемента и получают численное значение E^0 данного металла (см. рисунок 2).

Значение E^0 берут со знаком *минус*, если в паре металл – стандартный водородный электрод процесс окисления протекает на металле, и со знаком *плюс*, если — на водородном электроде. Знак минус перед E^0 указывает, что данный металл окисляется легче, чем H_2 , а ионы Me^{n+} восстанавливаются труднее ионов H^+ . Положительное значение E^0 означает, что данный Me более слабый восстановитель, чем H_2 , а ионы Me^{n+} более сильные окислители, чем ионы H^+ .

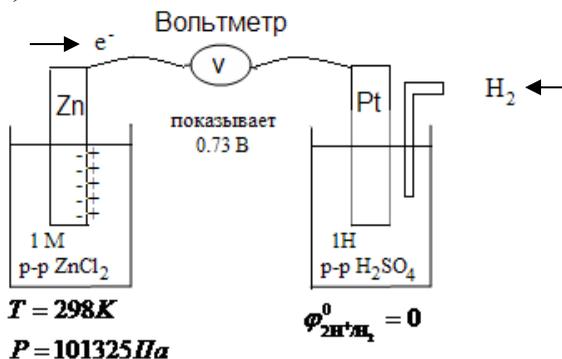


Рис.2. Стандартный водородный электрод

Расположив металлы (слева - направо и сверху – вниз) в порядке возрастания алгебраической величины E^0 , получают ряд **стандартных электродных потенциалов**, который справедлив только для водных растворов.

Поскольку E^0 представляет собой разность потенциалов (напряжений), то этот ряд называют также **рядом напряжений**.

Li K Ba Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe H₂ Cu Hg Ag Au



уменьшение E⁰

Из ряда напряжений следует:

- Щелочные и щелочноземельные металлы вытесняют H₂ из воды, а также из сильных и слабых кислот, не обладающих окислительными свойствами (**HCl, HBr, HI, H₃PO₄, H₂SO₄(разб.), CH₃COOH, H₂CO₃, H₂S** и т. д.). Эти металлы образуют группу наиболее **активных металлов**.

- Между щелочными металлами и H₂ в ряду напряжений расположены **металлы средней активности**, вытесняющие H₂ из перегретого водяного пара (Mg и Al – из горячей воды), и из кислот сильных и средней силы.

- Ниже (правее) H₂ в ряду напряжений расположены **малоактивные металлы**, не вытесняющие H₂ из воды и кислот даже при высокой температуре.

- Каждый элемент металла вытесняет все последующие (менее активные) металлы из растворов их солей. Исключение составляют наиболее активные металлы – щелочные и щелочноземельные, которые в растворе соли менее активного металла реагируют не с солью, а с водой.

- С кислотами-окислителями HNO₃(конц.), HNO₃(разб.), H₂SO₄(конц) взаимодействуют все металлы (кроме Au, Pt, Ir, Rh, Ta), но водород при этом не выделяется.

Примером таких реакций могут служить реакции обмена между ионами в растворах, например, реакция нейтрализации.

8.5. Направление окислительно-восстановительных реакций

При работе гальванического элемента электрохимическая система с более высоким значением электродного потенциала выступает в качестве окислителя, а с более низким – восстановителя.

Как и при любых других самопроизвольно протекающих процессах, реакция, протекающая в гальваническом элементе, сопровождается уменьшением энергии Гиббса. Но это означает, что при непосредственном взаимодействии реагирующих веществ реакция будет протекать в том же направлении. Таким образом, сопоставляя **электродные потенциалы** соответствующих систем, можно заранее определять направление, в котором будет протекать окислительно-восстановительная реакция.

8.5.1. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Можно ли в качестве окислителя в кислой среде использовать $K_2Cr_2O_7$ в следующих процессах при стандартных условиях:

- а) $2F^- - 2e^- = F_2, E^0 = 2,85 \text{ В}$
- б) $2Cl^- - 2e^- = Cl_2, E^0 = 1,36 \text{ В}$
- в) $2Br^- - 2e^- = Br_2, E^0 = 1,06 \text{ В}$
- г) $2I^- - 2e^- = I_2, E^0 = 0,54 \text{ В}$

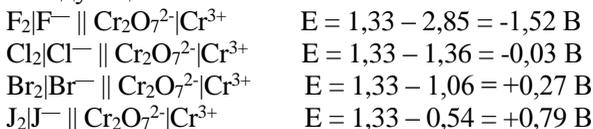
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ равен $E^0 = 1,33 \text{ В}$

Решение. Для определения возможности протекания ОВР в прямом направлении необходимо найти ЭДС гальванического элемента:

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{ок}} - E^0_{\text{восст.}}$$

Если найденная величина $\text{ЭДС} > 0$, то данная реакция возможна.

Итак, определим, можно ли $K_2Cr_2O_7$ использовать в качестве окислителя в следующих гальванических элементах:



Таким образом, в качестве окислителя дихромат калия можно использовать только для процессов:



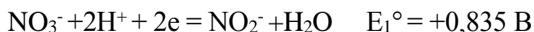
Ответ: в) и г)

Пример 2. Установить возможность самопроизвольного окисления азотистой кислоты до азотной свободным бромом и йодом.

Решение. Записываем первую из предполагаемых реакций



Составляем электронно-ионные уравнения и находим по таблице отвечающие им восстановительные потенциалы:



Отсюда для процесса $NO_2^- + H_2O + Br_2 = 2Br^- + NO_3^- + 2H^+$

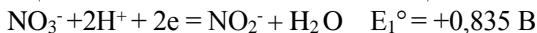
$$\Delta E^0 = E_2^0 - E_1^0 = +0,230 \text{ В.}$$

Полученный результат означает, что окисление азотистой кислоты до азотной свободным бромом возможно.

Рассуждая аналогичным образом, решим вопрос о возможности протекания второй предполагаемой реакции



Составляем электронно-ионные уравнения и находим по таблице отвечающие им восстановительные потенциалы:



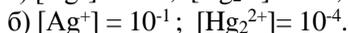
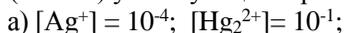
Отсюда для процесса $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 = 2 \text{J}^- + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$.

$\Delta E^0 = E_2^\circ - E_1^\circ = -0,299\text{В}$, следовательно, окисление азотистой кислоты до азотной свободным йодом невозможно. Самопроизвольно может протекать обратный процесс.

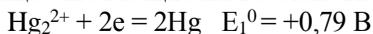
Ответ: бромом возможно, йодом невозможно.

В тех случаях, когда значения E° близки, направление протекания процесса может изменяться в зависимости от **концентрации участников реакции**.

Пример 3. Определить направление возможного самопроизвольного протекания реакции $2\text{Hg} + 2\text{Ag}^+ = \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Ag}$ при следующих концентрациях (моль/л) участвующих в реакции ионов:



Решение. Составляем электронно-ионные уравнения и находим по таблице отвечающие им восстановительные потенциалы:



Вычислим значения электродных потенциалов при указанных в условии задачи концентрациях.

$$\text{а) } E_1 = E_1^\circ + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,79 + 0,030 \lg 10^{-1} = 0,79 - 0,03 = 0,76 \text{ В};$$

$$E_2 = E_2^\circ + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,059 \lg 10^{-4} = 0,80 + 0,24 = 0,56 \text{ В}.$$

В данном случае $E_1 > E_2$, реакция будет протекать справа налево.

$$\text{б) } E_1 = 0,79 + 0,030 \lg 10^{-4} = 0,79 - 0,12 = 0,67\text{В};$$

$$E_2 = 0,80 + 0,059 \lg 10^{-4} = 0,80 - 0,06 = 0,74\text{В}.$$

Теперь получаем, $E_1 < E_2$, реакция протекает слева направо.

Ответ: а) справа налево; б) слева направо.

Стандартная э. д. с. E° гальванического элемента связана со стандартной энергией Гиббса ΔG° протекает в элементе реакции соотношением:

$$zFE^\circ = -\Delta G^\circ, \text{ где}$$

z – число электронов, принимающих участие в реакции;

F – постоянная Фарадея.

С другой стороны, ΔG° связана с константой равновесия K реакции уравнением

$$\Delta G^\circ = -2,3 RT \lg K.$$

Из двух последних уравнений следует:

$$zFE^\circ = -2,3 RT \lg K \quad \lg K = -\frac{zEF}{2,3RT}.$$

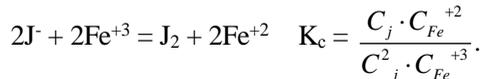
Пользуясь этим соотношением, можно по экспериментально определенному значению стандартной э. д. с. вычислить константу равновесия соответствующей окислительно-восстановительной реакции.

Для 25 °С (298К) последнее уравнение после подстановки в него значений R [8,31 Дж/(моль · К)] и F (96500 Кл/моль) преобразуется к виду:

$$\lg K = zE^\circ/0,059.$$

Пример 4. Вычислить константу равновесия окисления ионов иода ионами трехвалентного железа при 298 °К.

Решение. Запишем уравнение окислительно-восстановительной реакции и выражение ее константы равновесия:



Из таблицы нормальных электродных потенциалов находим:

$$1. \text{J}_2 + 2e = 2\text{J}^- \quad E_1^0 = +0,536\text{В}$$

$$2. \text{Fe}^{+3} + e = \text{Fe}^{+2} \quad E_2^0 = +0,771\text{В}$$



Находим

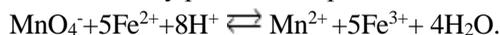
$$\lg K_c = \frac{0,235 \cdot 2}{0,059} = 8, \text{ откуда } K_c = 10^8.$$

Такое большое значение константы равновесия свидетельствует о том, что реакция практически до конца протекает слева направо.

Ответ: реакция практически до конца протекает слева направо.

8.5.2. Задания для самостоятельного решения

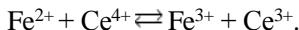
1. Рассчитайте константу равновесия реакции



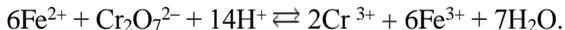
2. Установите, какой из галогенид-ионов (Cl^- , Br^- , I^-) может быть в стандартных условиях окислен в кислой среде до простого вещества с помощью:

а) дихромата калия, б) азотной кислоты (разб.).

3. Рассчитайте константу равновесия и определите направление реакции



4. Чему равна константа равновесия и величина энергии Гиббса ОВР?



5. Вычислите изменение свободной энергии Гиббса и определите возможность протекания реакции в стандартных условиях:

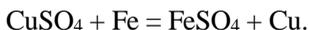


6. Можно ли в водном растворе восстановить соль железа (III) до соли железа (II): а) йодидом натрия; б) бромидом калия?

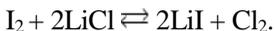
7. Определить направление возможного самопроизвольного протекания реакции: $\text{MnO}_4^- + \text{Ag} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-} + \text{Ag}^+$.

8. Будет ли растворяться металлическое олово в 0,5М растворе соляной кислоты? Какая соль при этом получится: Sn(II) или Sn(IV)?

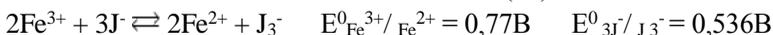
9. Используя справочные данные, определить возможность протекания реакций в стандартных условиях:



10. На основании величин стандартных электродных окислительно-восстановительных потенциалов (таблица), укажите, в каком направлении может самопроизвольно протекать реакция:



11. Возможно ли восстановление железа (III) йодид-ионами



12. Установите, какой из галогенид-ионов (Cl^- , Br^- , I^-) может быть в стандартных условиях окислен в кислой среде до простого вещества с помощью:

а) оксида марганца(IV); б) серной кислоты (разб.).

13. Можно ли в водном растворе восстановить соль железа (III) до соли железа (II): а) йодидом натрия; б) бромидом калия?

14. Определить направление возможного самопроизвольного протекания реакции: $\text{MnO}_4^- + \text{Ag} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-} + \text{Ag}^+$.

15. Определите направление ОВР между $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ при концентрации

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{Sn}^{2+}} = 0,001 \text{ моль/л} \quad C_{\text{Fe}^{2+}} = C_{\text{Sn}^{4+}} = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15\text{В} \quad E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{В}.$$

16. Установить направление реакции $2\text{Ag}^+ + 2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Ag}$

$$C_{\text{Ag}^+} = 10^{-4} \text{ моль/л} \quad C_{\text{Hg}_2^{2+}} = 10^{-1} \text{ моль/л}$$

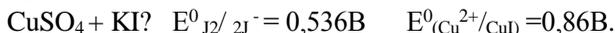
$$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80\text{В} \quad E^0_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = 0,79\text{В}$$

17. Рассчитайте константу равновесия ОВР между Fe^{3+} и J_2^- , приводящую к образованию Fe^{2+} и J_2

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{В} \quad E^0_{\text{J}_2/\text{J}_2^-} = 0,536\text{В}.$$

18. Вычислить электродный потенциал таллиевой пластины, опущенной в раствор соли таллия с концентрацией, равной 0,05 моль/л.

19. Чему равна константа равновесия реакции взаимодействия



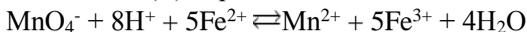
20. Вычислить константу равновесия реакции: $\text{Sn}^{2+} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{I}^-$

$$E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15\text{В} \quad E^0_{\text{J}_2/\text{J}_2^-} = 0,536\text{В}.$$

21. Рассчитайте константу равновесия и определите направление реакции $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$ $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{В}$

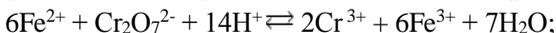
$$E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,44\text{В}.$$

22. По величине константы равновесия определите возможно ли окисление железа (II) перманганатом калия в кислой среде?



$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{В} \quad E^0_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} = 1,51\text{В}$$

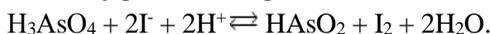
23. Чему равна константа равновесия и величина энергии Гиббса ОВР



$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{В}; \quad E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,33\text{В}.$$

24. Будет ли растворяться металлическое олово в 0,5М растворе соляной кислоты? Какая соль при этом получится Sn(II) или Sn(IV) ?

25. Найти константу равновесия реакции



26. Пользуясь таблицей величин стандартных электродных потенциалов, приведите примеры нескольких окислителей, позволяющих перевести соединения Mn^{+2} в соединения Mn^{+7} .

27. Используя справочные данные, определить возможность протекания реакций в стандартных условиях:

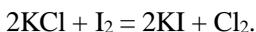


28. Установите, какой из галогенид-ионов (Cl^- , Br^- , I^-) может быть в стандартных условиях окислен в кислой среде до простого вещества с помощью: а) оксида свинца(IV); б) нитрита калия.

29. Найти константа равновесия реакции



30. Используя справочные данные, определить возможность протекания реакций в стандартных условиях:



9. Комплексные соединения

9.1. Структура комплексных соединений

Комплексные соединения – это соединения высшего порядка, состоящие из атома элемента в определенном валентном состоянии, связанного с несколькими молекулами или ионами, способные к существованию в газовой, жидкой и твердой фазах. Они образованы, как правило, двумя составляющими: *внутренней координационной сферой* и *внешней координационной сферой*. Внутренняя сфера, в свою очередь, состоит из центрального атома металла – *комплексобразователя*, связанного с *лигандами* посредством координационной связи. В качестве лигандов выступают отрицательно заряженные ионы (Cl^- , CN^- , OH^- и др.) или молекулы, содержащие пару неподеленных электронов (NH_3 , H_2O , и др.). Суммарное число монодентатных лигандов, связанных с центральным атомом, называется *координационным числом*. Наиболее распространенные значения координационного числа – 2, 4, 6.

Координационное число центрального атома определяет число σ -связей, которые он образует с лигандами, и соответственно число координационных мест, которые они могут занимать во внутренней сфере. Однозарядные ионы Cl^- , OH^- , CN^- , NO_2^- и др. или такие молекулы, как NH_3 , H_2O , NH_4OH , не могут занимать больше одного координационного места, их называют *монодентатными*. Те лиганды, которые способны занимать большее число координационных мест, в общем случае называют *полидентатными*. К этой группе лигандов относят анионы двухосновных кислот и молекулы, содержащие два атома, пространственное положение которых позволяет им одновременно образовать по одной связи с комплексобразователем. Число лигандов указывают приставкой «ди-» (2), «три-» (3), «тетра-» (4), «пента-» (5), «гекса-» (6).

Максимальное число координационных мест, которые способен занимать лиганд, называют его *координационной емкостью* или *дентатностью*.

При взаимодействии некоторых органических соединений с катионами комплексобразователя (никеля, кобальта, железа, меди, ртути, свинца, кадмия, золота и др.) получают своеобразные комплексные соединения, называемые *внутрикомплексными соединениями*. Органические соединения одновременно содержат функциональные группы, водород которых способен вытесняться ионами комплексобразователя (карбоксильная ($-\text{COOH}$), гидроксильная ($-\text{OH}$), оксимная ($=\text{NOH}$), сульфоновая ($-\text{SO}_3\text{H}$), первичная аминогруппа ($-\text{NH}_2$), вторичная аминогруппа

(-NH-), гидросульфитная (-SH)), а также функциональные группы, способные координационно связываться с центральным атомом(=N-, =NH, -NH₂, -OH, =C=O, -S-, =NOH). Подобные лиганды называются *хелатными*. Простейшим представителем – аминокислотная кислота (глицин). Подобные лиганды называют *комплексоны*.

Внешняя сфера может быть образована как катионами, так и анионами. Заряды внутренней и внешней сфер противоположны, и в то же время равны по абсолютному значению. Таким образом, заряд внешней сферы компенсирует заряд внутренней сферы. Ионы, находящиеся во внешней координационной сфере, связаны с комплексообразующим ионом лишь электростатическими (ионными) силами. В ряде случаев роль внешней сферы выполняет внутренняя сфера другого комплекса [Pt(NH₃)₄] [PtCl₄].

9.2. Классификация комплексных соединений

По заряду внутренней сферы комплексные соединения делят на три типа:

1. Анионные – внутренняя сфера несет отрицательный заряд [PtCl₄]²⁻ тетрахлороплатинат(II), [Pt(OH)₂Cl₄]²⁻ тетрахлородигидроксоплатинат(IV).

2. Катионные – внутренняя сфера несет положительный заряд [Pt(NH₃)₄(Cl)₂]²⁺ дихлоротетрааминплатина(IV), [Fe(H₂O)₆]³⁺ гексаакважелезо(III).

3. Нейтральные комплексы – внутренняя сфера не имеет заряда [Co(NH₃)₃(NO₂)₂Cl] хлординитротриаминкобальт(III).

По составу лигандов, образующих внутреннюю сферу, комплексные соединения делят на пять типов:

1. Ацидокомплексы во внутренней сфере содержат только отрицательно заряженные лиганды(анионы).

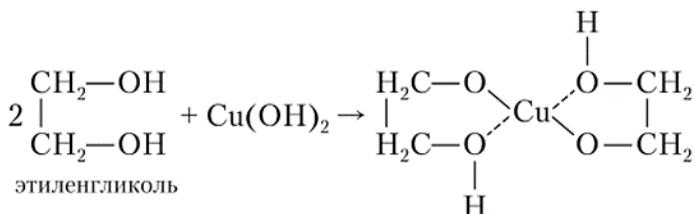
K[Ag(CN)₂] – дицианоаргентат(I) калия.

2. Амминокомплексы (или аммиакаты) в качестве лигандов содержат молекулы аммиака [Cu(NH₃)₄]SO₄ – тетраамминмеди(II) сульфат.

3. Аквакомплексы содержат в качестве лигандов молекулы воды [Al(H₂O)₆]Cl₃ – гексаакваалюминия(III) хлорид.

4. Ацидоамминокомплексы, их внутренняя сфера образована как отрицательно заряженными лигандами, так и молекулами аммиака K[Pt(NH₃)Cl₃] – трихлороаммиплатинат(II) калия.

5. Хелатные (клешневидные) соединения, содержащие би- или полидентантный лиганд, который образует несколько координационных связей с комплексообразователем. Важной разновидностью хелатов является внутрикомплексные соединения



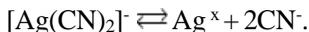
Пример 1. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединении $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

Решение. Первичная диссоциация КС протекает по типу сильного электролита:



Заряд комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ равен суммарному заряду ионов внешней сферы, но противоположен ему по знаку.

Вторичная диссоциация комплексного иона обратима и протекает по типу слабого электролита:



Степень окисления комплексообразователя Ag^x определяется по заряду комплексного иона:

$$x + 2 \cdot (-1) = -1, \text{ откуда } x = +1, \text{ Ag}^{+1}$$

Координационное число комплексообразователя (Ag^{+1}) равно суммарному числу лигандов (CN^-), окружающий комплексообразователь, то есть К. Ч. = 2.

Ответ: Ag^{+1} , $\text{кч} = 2$.

9.3. Устойчивость комплексных соединений в растворах

Внутренняя и внешняя сферы комплексного соединения сильно различаются по устойчивости, так как в водном растворе легко отщепляются частицы внешней сферы, связанные с комплексным ионом преимущественно электростатическими силами.

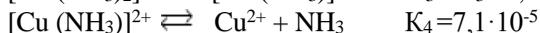
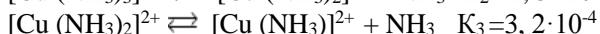
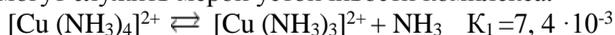
При растворении под действием полярных молекул воды ионные связи в комплексных соединениях разрываются, и происходит электролитическая диссоциация с образованием в растворе комплексных ионов. Эта

диссоциация называется **первичной**, она протекает почти нацело, по типу диссоциации сильных электролитов



Лиганды, находящиеся во внутренней сфере, связаны с центральным атомом значительно прочнее и отщепляются лишь в небольшой степени. Обратимый ступенчатый распад внутренней сферы комплексного соединения носит название **вторичной** диссоциации.

Диссоциация ионов, как и диссоциация всякого слабого электролита, подчиняется закону действия и может быть охарактеризована константой равновесия, называемой константой нестойкости комплексного иона. Значения констант нестойкости комплексных ионов весьма различны и могут служить мерой устойчивости комплекса.



$$K_{\text{общ.}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4; \quad K_{\text{общ.}} = \frac{\text{Cu}^{2+} \cdot (\text{NH}_3)^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}.$$

Константы нестойкости, в выражении которых входят концентрации ионов и молекул, называются *концентрационными*. Более строгими и не зависящими от концентрации и ионной силы раствора являются константы нестойкости, содержащие вместо концентраций активности ионов и молекул. В разбавленных растворах эти два различных выражения констант нестойкости совпадают друг с другом. Чем меньше концентрация продуктов распада, то есть чем меньше константа нестойкости, тем устойчивее комплекс.

Смещение равновесия диссоциации в системах, содержащих комплексные ионы, определяется теми же правилами, что и в растворах простых (некомплексных) электролитов: равновесие смещается в направлении возможно более полного связывания комплексообразователя или лиганда, так что концентрации этих частиц, остающихся в растворе не связанными, принимают минимально возможные в данных условиях значения.

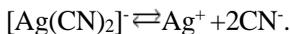
Пример 2. Определить процент диссоциации комплекса $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ в 0,1М растворе, если константа нестойкости иона $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ равна 10^{-21} .

Решение. Запишем процесс первичной диссоциации комплексного соединения



Аналитическая концентрация комплексного аниона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ будет равна концентрации $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, то есть $c = 0,1$ моль/л.

Вторичная диссоциация



Из уравнения видно, что равновесные концентрации всех продуктов получаются следующими: $C_{\text{Ag}(\text{CN})_2} = 0,1 - x$; $C_{\text{Ag}^+} = x$; $C_{\text{CN}^-} = 2x$.

Константа нестойкости процесса $K = \frac{C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{CN}^-}^2}{C_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}$ по условию равна

10^{-21} . Сделав подстановку, получаем уравнение с одним неизвестным:

$$\frac{4C_{\text{Ag}^+}^3}{0,1 - C_{\text{Ag}^+}} = 10^{-21}$$

Очевидно, что в знаменателе $C_{\text{Ag}^+} \ll 0,1$. Поэтому, откуда

$$C_{\text{Ag}^+} = \sqrt[3]{\frac{10^{-22}}{4}} = 2,9 \cdot 10^{-8}$$

Концентрация диссоциированных комплексных ионов по отношению к начальной концентрации составит $\frac{2,9 \cdot 10^{-8} \cdot 100\%}{0,1} = 2,9 \cdot 10^{-5} \%$.

Следовательно, комплексный ион $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ в 0,1М растворе диссоциирует в крайней незначительной степени, практически 100 % его остается в недиссоциированном виде.

Ответ: $2,9 \cdot 10^{-5} \%$.

Пример 3. Определить концентрацию комплексного иона, концентрации ионов комплексообразователя и лигандов в 1 л 0,01М раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, содержащем 15 грамм KCN.

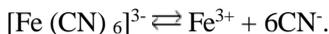
Решение. Красная кровяная соль или гексацианоферрат(III) калия в растворе, независимо от содержания в нем цианида калия, полностью диссоциирует:



Концентрация комплексного иона равна концентрации гексацианоферрата(III) калия:

$$C_{\text{M}}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Комплексный ион также частично диссоциирует (используем суммарное уравнение диссоциации):



Записываем выражение константы нестойкости и ее численное значение:

$$K_{\text{н}} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^6 / [[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}] = 10^{-31}$$

Согласно уравнению диссоциации, диссоциирует x моль гексацианоферрат(III) -иона. При этом, в растворе образуется x моль катионов

железа Fe^{3+} и $6x$ моль цианид-ионов CN^- . Также в растворе присутствует цианид калия, который полностью диссоциирует как сильный электролит: $KCN = K^+ + CN^-$.

Находим молярную концентрацию цианид-ионов в растворе, создаваемую только диссоциацией цианида калия:

$$C_m(CN^-) = m(KCN) / M(KCN) \cdot V = 15 / 65 \cdot 1 = 0,23 \text{ моль/л.}$$

Отсюда, выражение для K_n запишется:

$$K_n = x \cdot (0,23 + 6x)^6 / (0,01 - x).$$

Так как диссоциация комплексного иона протекает очень незначительно $K_n \ll 1$, то $x \ll 1$, следовательно:

$$[CN^-] = 0,23 \text{ моль/л}, \quad [[Fe(CN)_6]^{3-}] = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Находим концентрацию ионов железа: $10^{-31} = [Fe^{3+}] \cdot 0,23^6 / 0,01$

$$[Fe^{3+}] = 10^{-31} \cdot 0,01 / 1,48 \cdot 10^{-4} = 6,76 \cdot 10^{-30} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $C_m([Fe(CN)_6]^{3-}) = 0,01 \text{ моль/л}$, $C_m(CN^-) = 0,23 \text{ моль/л}$
 $[Fe^{3+}] = 6,76 \cdot 10^{-30} \text{ моль/л.}$

9.3.1. Задания для самостоятельного решения

1. Определить концентрацию ионов хлора и степень разложения комплекса $AgCl_2^-$ в 0,01 М растворе $K[AgCl_2]$.

2. Названию «хлорид триамминхлороплатины (II)» соответствует формула: а) $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$; б) $[Pt(NH_3)_3Cl_2]$; в) $[Pt(NH_3)_3Cl_2]$; г) $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl_2$.

3. Будет ли разрушаться комплексный ион $[Cd(S_2O_3)_2]^{2-}$, если его концентрация 0,1 моль/л и в растворе создана концентрация ионов OH^- , равная 10^{-4} моль/л?

4. Какой должна быть минимальная концентрация ионов I^- , чтобы разрушить комплексный ион $[Ag(SCN)_2]^-$, если его концентрация составляет 0,01 моль/л?

5. Определить какой из комплексных ионов являются более прочным, если константы нестойкости комплексных ионов $[Ag(NO_2)]^-$ и $Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ соответственно равны $1,3 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-13}$.

6. Определить процент диссоциации комплекса $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ в 0,1М растворе, если константа нестойкости иона равна $2,14 \cdot 10^{-13}$.

7. Определить концентрацию ионов $S_2O_3^{2-}$ и степень разложения комплексного иона $[Cd(S_2O_3)_2]^{2-}$ в 0,5М растворе $K_2[Cd(S_2O_3)_2]$. $K_n = 3,6 \cdot 10^{-7}$.

8. На основании приведённых ниже формул в каждом из комплексных соединений:

а) назовите ион комплексообразователя;

б) определите состав лигандов и их число

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$; $\text{K}[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]$; $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$.

9. Будет ли разрушаться комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, если его концентрация 0,05 моль/л и в растворе создана концентрация ионов OH^- , равная 10^{-2} моль/л?

10. Дайте названия следующим комплексным соединениям: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}[\text{ReF}_7]$, $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

11. Если 0,5 г CuSO_4 обработать 5 мл 5М раствора аммиака, то навеска полностью растворится. Определить в этом растворе $C_{\text{Cu}^{2+}}$, C_{NH_3} , $C_{\text{SO}_4^{2-}}$, $C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$, если константа нестойкости иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ равна $2,14 \cdot 10^{-13}$.

12. Изменится ли заряд комплексного иона, если изменить состав, заменяя лиганды:

а) четыре молекулы NH_3 на четыре иона OH^- в ионе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;

б) три иона F^- на три молекулы H_2O в ионе $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

13. Будет ли разрушаться комплексный ион $[\text{PbCl}_4]^{-2}$, если его концентрация 0,02 моль/л и в растворе создана концентрация I^- , равная 10^{-3} моль/л?

14. Соединение $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]\text{Cl}$ имеет название:

а) гидроксид триаквамеди (II); б) хлорид триаквагидроксомеди (II);

в) гидроксогидрат меди (II); г) хлорид гидроксида купрума (II).

15. Какой должна быть минимальная концентрация аммиака, чтобы разрушить комплексный ион $[\text{AgCl}_2]^-$, если его концентрация составляет 0,05 моль/л?

16. Определить координационное число комплексообразователя и дентатность лигандов в соединениях: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4]$; $\text{K}_2[\text{Os}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2]$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4]\text{Cl}$, $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$

17. Определить процент диссоциации комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в 0,05М растворе, если константа нестойкости иона равна $2,14 \cdot 10^{-13}$.

18. Закончите уравнения реакций в молекулярном и ином виде, которые приводят к растворению труднорастворимых веществ (тв) вследствие образования растворимых комплексных соединений:

а) $\text{HgI}_2(\text{тв}) + \text{KI} \rightarrow$ б) $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{тв}) + \text{NH}_3 \rightarrow$

в) $\text{AgCN}(\text{тв}) + \text{KCN} \rightarrow$ г) $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{тв}) + \text{NaOH} \rightarrow$

19. Определить концентрацию ионов SCN^- и степень разложения комплексного иона $[\text{Ni}(\text{SCN})]^{-3}$ в 0,025М растворе $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{SCN})]$. $K_n = 1,5 \cdot 10^{-2}$

20. Записать уравнения диссоциации следующих комплексных соединений. Записать выражения констант нестойкости, для каждой ступени и выражение общей константы нестойкости.

$\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{Br}$, $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$.

21. Будет ли разрушаться комплексный ион $[\text{Ni}(\text{SCN})]^{-3}$, если его концентрация 0,25 моль/л и в растворе создана концентрация ионов OH^- , равная 10^{-6} моль/л?

22. Используя значения констант нестойкости, определить возможность образования нового комплекса: $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NH}_3 \rightarrow$

23. Определить процент диссоциации комплексного иона $[\text{HgI}_4]^{-2}$ в 0,01М растворе, если константа нестойкости иона равна $1,5 \cdot 10^{-30}$.

24. На основании приведённых ниже формул в каждом из комплексных соединений: $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$.

а) назовите комплексное соединение;

б) определите заряд комплексообразователя и координационное число.

25. Определить концентрацию ионов Br^- и степень разложения комплексного иона $[\text{CuBr}_2]^{-}$ в 0,25М растворе $\text{K}[\text{CuBr}_2]$. $K_n = 1,3 \cdot 10^{-6}$.

26. Изменится ли заряд комплексного иона, если изменить состав, заменяя лиганды:

а) две молекулы NH_3 на два иона Cl^- в ионе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$;

б) шесть молекулы NH_3 на шесть молекулы H_2O в ионе $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

27. Будет ли разрушаться комплексный ион $[\text{CuBr}_2]^-$, если его концентрация 0,05 г-ион/л и в растворе создана концентрация Γ , равная 10^{-2} моль/л?

28. Определить концентрацию комплексного иона, концентрации ионов комплексообразователя и лигандов в 0,06М растворе $\text{Na}_2[\text{Ve}(\text{OH})_4]$.

29. Названию «гексанитрокобальтат (III) калия» соответствует формула:

а) $\text{K}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; б) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$;

в) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6(\text{NH}_3)_2]$; г) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_3)_6]$.

30. Определите, чему равен заряд комплексного иона и степень окисления комплексообразователя в следующих соединениях:

а) $\text{Mg}[\text{CuI}_4]$; б) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; в) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Br}_2$.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Основные физические постоянные

Постоянная	Символ	Значение	Единицы	
			СИ	СГС
Скорость света в вакууме	c	2,997925	$* 10^8 \text{ м}\cdot\text{сек}^{-1}$	$* 10^{10} \text{ см}\cdot\text{сек}^{-1}$
Элементарный заряд	e	1,60210	10^{-19} Кл	$10^{-20} \text{ см}^{1/2}\cdot\text{Г}^{1/2}$
Число Авогадро	N_A	6,02252	$10^{23} \text{ моль}^{-1}$	$10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Масса покоя:				
электрона	m_e	9.1091	10^{-31} кг	10^{-28} Г
протона	m_p	1,67252	10^{-27} кг	10^{-24} Г
нейтрона	m_n	1,67474	10^{-27} кг	10^{-24} Г
Число Фарадея	F	9,64870	$10^4 \text{ Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$	$10^3 \text{ см}^{1/2}\cdot\text{Г}^{1/2}\cdot\text{моль}^{-1}$
Постоянная Планка	h	6,6256	$10^{-34} \text{ дж}\cdot\text{сек}$	$10^{-27} \text{ эрг}\cdot\text{сек}$
Газовая постоянная	R	8,3143	$1 \text{ дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{град}^{-1}$	$10^7 \text{ эрг}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{град}^{-1}$
Постоянная Больцмана	k	1,38054	$10^{-23} \text{ Дж}\cdot\text{град}^{-1}$	$10^{-16} \text{ эрг}\cdot\text{град}^{-1}$

Первый потенциал ионизации элементов I₁

Элемент	I ₁ , эВ	Элемент	I ₁ , эВ	Элемент	I ₁ , эВ
H	13,5984	Co	7,8810	I	10,4513
He	24,5874	Ni	7,6398	Xe	12,1298
Li	5,3917	Cu	7,7264	Cs	3,8939
Be	9,3227	Zn	9,3942	Ba	5,2117
B	8,2980	Ga	5,9993	La	5,5769
C	11,2603	Ge	7,8994	Ce	5,5387
N	14,5341	As	9,7886	Pr	5,473
O	13,6181	Se	9,7524	Nd	5,5250
F	17,4228	Br	11,8138	Tb	5,8638
Ne	21,5646	Kr	13,996	Er	6,1077
Na	5,1391	Rb	4,1771	Hf	6,8251
Mg	7,6462	Sr	5,6949	Ta	7,5496
Al	5,9858	Y	6,2171	W	7,8640
Si	8,1517	Zr	6,6339	Re	7,8335
P	10,4867	Nb	6,7588	Os	8,4382
S	10,3600	Mo	7,0924	Ir	8,9670
Cl	12,9676	Tc	7,28	Pt	8,9587
Ar	15,7596	Ru	7,3605	Au	9,2255
K	4,3407	Rh	7,4589	Hg	10,4375
Ca	6,1132	Pd	8,3369	Tl	6,1082
Sc	6,5615	Ag	7,5762	Pb	7,4167
Ti	6,8281	Cd	8,9938	Bi	7,2856
V	6,7462	In	5,7864	Po	8,417
Cr	6,7665	Sn	7,3439	Rn	10,7485
Mn	7,4340	Sb	8,6084	Ra	5,2784
Fe	7,9024	Te	9,0096	Ac	5,17

Стандартные термодинамические характеристики неорганических соединений

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ кДж/моль	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)
Al ₂ (SO ₄) ₃ (т)	-3444	-3103	239
Al ₂ O ₃ (т)	-1676	-1580	50,9
BaCO ₃ (т)	-1235	-1134	103
BaO (т)	-548	-518	70,4
C (т)	0	0	5,74
C ₂ H ₄ (г)	52	68	219,4
C ₂ H ₅ OH (ж)	-277	-175	160,7
CaCO ₃ (т)	-1207	-1128	89
CaO (к)	-636	-603	40
CaSiO ₃ (к)	-1562	-1550	82
CH ₃ OH (ж)	-239	-166,2	126,8
CH ₄ (г)	-74,85	-50,79	186,19
Cl ₂ (г)	0	0	222,96
CO (г)	-110,5	-137,14	197,54
CO ₂ (г)	-394	-394,4	214
Fe (т)	0	0	27,3
Fe ₂ O ₃ (т)	-823	-740	87,9
H ₂ (г)	0	0	130
H ₂ O (г)	-242	-229	189
H ₂ O (ж)	-286	-237	70
H ₂ S (г)	-21	-33,8	206
HCl (г)	-93	-95,3	187
N ₂ O (г)	82	104	220
Na ₂ CO ₃ (т)	-1138	-1048	136
Na ₂ O (т)	-416	-378	75,5
NaOH (т)	-427,8	-381,1	64,16
NH ₃ (г)	-46	-16,7	193
NH ₄ Cl (т)	-314	-203	96
NH ₄ NO ₃ (т)	-365	-184	151
NO (г)	90,37	86,71	210,62
NO ₂ (г)	33	51,5	240,2
O ₂ (г)	0	0	205
P ₂ O ₅ (т)	-1492	-1348,8	114,5
SiO ₂ (т)	-908,3	-854,2	42,7
SO ₂ (г)	-297	-300	248
SO ₃ (г)	-395,2	-370,4	256,23
Zn (т)	0	0	41,59
ZnO (т)	-349	-318,2	43,5

Стандартные значения теплот сгорания органических соединений

Соединение	Состояние	ΔH^0 , кДж/моль	Соединение	Состояние	ΔH^0 , кДж/моль
CH₄ метан	газ	890,8	CH ₄ O метиловый спирт	ж	726,1
C₂H₂ ацетилен	газ	1301,1	C ₂ H ₆ O этиловый спирт	ж	1366,8
C₂H₄ этилен	газ	1411,2	C ₂ H ₆ O гликоль	ж	1460,4
C₂H₆ этан	газ	1560,7	C ₃ H ₈ O ₃ глицерин	ж	1655,4
C₃H₆ пропилен	газ	2058,0	C ₆ H ₆ O фенол	кр	3053,5
C₃H₈ пропан	газ	2219,0	CH ₂ O формальдегид	газ	570,7
C₄H₁₀ н-бутан	газ	2877,6	C ₂ H ₄ O ацетальдегид	газ	1166,9
C₅H₁₂ пентан	газ	3509,0	C ₃ H ₆ O ацетон	ж	1822,7
C₆H₆ бензол	газ	3301,3	C ₄ H ₈ O ₂ этилацетат	ж	2238,1
C₆H₆ бензол	ж	3267,6	CH ₂ O ₂ муравьиная кислота	ж	254,6
C₆H₁₂ циклогексан	ж	3919,6	C ₂ H ₄ O ₂ уксусная кислота	ж	874,2
C₇H₈ толуол	ж	3910,3	C ₂ H ₂ O ₄ щавелевая кислота	кр	
C₁₀H₈ нафталин	кр	5156,3	C ₁₀ H ₁₆ O камфора	кр	

Таблица 5

Криоскопические и эбуллиоскопические константы

Вещество	Формула	$t_{пл}, C^{\circ}$	K	$t_{кип}, C^{\circ}$	E
Анилин	$C_6H_5NH_2$	-5,96	5,87	184,3	3,69
Бензойная кислота	C_6H_5COOH	122,05	8,79	250,0	-
Бензол	C_6H_6	5,478	5,08	80,2	2,57
Дифенил	$(C_6H_5)_2$	71	8,0	254,9	7,06
Дифениламин	$(C_6H_5)_2NH$	50,2	8,6	302,0	-
Камфара	$(C_{10}H_{16}O)$	178,3	39,8	204	6,09
Нафталин	$C_{10}H_8$	80,1	6,89	218	5,80
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	5,82	8,1	210,9	5,27
Пиридин	C_5H_5N	-40	4,97	115,8	2,69
Метилловый спирт	CH_3OH	-97,8	-	67,0	0,84
Фенол	C_6H_5OH	40	7,27	182,1	3,60
Хлороформ	$CHCl_3$	-63,2	4,90	61,1	3,63
Этиловый спирт	C_2H_5OH	-117	-	77,4	1/04
Четыреххлористый углерод	CCl_4	-23	29,8	76,7	5,3

**Плотности и концентрации растворов
а) гидроксида натрия**

Плотность, г/см ³	ω, (% масс.)	Плотность, г/см ³	ω, (% масс.)	Плотность, г/см ³	ω, (% масс.)
1,000	0,059	1,180	16,44	1,360	33,06
1,005	0,602	1,185	16,89	1,365	33,54
1,010	1,045	1,190	17,345	1,370	34,03
1,015	1,49	1,195	17,80	1,375	34,52
1,020	1,94	1,200	18,255	1,380	35,01
1,025	2,39	1,205	18,71	1,385	35,505
1,030	2,84	1,225	20,53	1,390	36,00
1,035	3,29	1,230	20,98	1,395	36,495
1,040	3,745	1,235	21,44	1,400	36,99
1,045	4,20	1,240	21,90	1,405	37,49
1,050	4,655	1,245	22,36	1,410	37,99
1,055	5,11	1,250	22,82	1,415	38,49
1,060	5,56	1,255	23,275	1,420	38,99
1,065	6,02	1,260	23,73	1,425	39,495
1,070	6,47	1,265	24,19	1,430	40,00
1,075	6,93	1,210	19,16	1,435	40,515
1,080	7,38	1,215	19,62	1,440	41,03
1,085	7,83	1,220	20,07	1,445	41,55
1,090	8,28	1,270	24,645	1,450	42,07
1,095	8,74	1,275	25,10	1,455	42,59
1,100	9,19	1,280	25,56	1,460	43,12
1,105	9,645'	1,285	25,02	1,465	43,64
1,110	10,10	1,290	26,48	1,470	44,17
1,115	10,555	1,295	26,94	1,475	44,695
1,120	11,01	1,300	27,41	1,480	45,22
1,125	11,46	1,305	27,87	1,485	45,75
1,130	11,92	1,310	28,33	1,490	46,27
1,135	12,37	1,315	28,80	1,495	46,80
1,140	12,83	1,320	29,26	1,500	47,33
1,145	13,28	1,325	29,73	1,505	47,85
1,150	13,73	1,330	30,20	1,510	48,38
1,155	14,18	1,335	30,67	1,515	48,905
1,160	14,64	1,340	31,14	1,520	49,44
1,165	15,09	1,345	31,62	1,525	49,97
1,170	15,54	1,350	32,10	1,530	50,50
1,175	15,99	1,355	32,58		

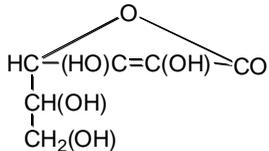
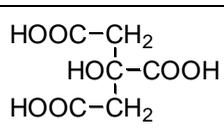
б) соляной кислоты

Плотность, г/см ³	ω, (% масс.)	Плотность, г/см ³	ω, (% масс.)	Плотность, г/см ³	ω, (% масс.)
1,000	0,3600	1,070	14,495	1,140	28,18
1,005	1,360	1,075	15,485	1,145	29,17
1,010	2,364	1,080	16,47	1,150	30,14
1,015	3,374	1,085	17,45	1,155	31,14
1,020	4,388	1,090	18,43	1,160	32,14
1,025	5,408	1,095	19,41	1,165	33,16
1,030	6,433	1,100	20,39	1,170	34,18
1,035	7,464	1,105	21,36	1,175	35,20
1,040	8,490	1,110	22,33	1,180	36,23
1,045	9,510	1,115	23,29	1,185	37,27
1,050	10,52	1,120	24,25	1,190	38,32
1,055	11,52	1,125	25,22	1,195	39,37
1,060	12,51	1,130	26,20	1,198	40,00
1,065	13,50	1,135	27,18		

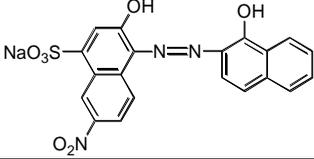
Таблица 7

Константы ионизации некоторых кислот и оснований

а) кислоты

Название	Формула	K_1	K_a	pK_a
Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	K_1	$3,9 \cdot 10^{-5}$	4,41
		K_2	$3,9 \cdot 10^{-6}$	5,41
Азотистая	HNO_2	K_1	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
α -Аланин	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$		$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,89
Аскорбиновая		K_1	$9,1 \cdot 10^{-5}$	4,04
		K_2	$4,6 \cdot 10^{-12}$	11,34
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	K_1	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борная (орто)	H_3BO_3	K_1	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
		K_2	$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
		K_3	$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
(тетра)	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	K_1	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
		K_2	$2,0 \cdot 10^{-8}$	7,70
Вольфрамовая	H_2WO_4	K_1	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,20
		K_2	$2,0 \cdot 10^{-4}$	3,70
Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	K_1	$4,6 \cdot 10^{-5}$	4,34
		K_2	$5,4 \cdot 10^{-6}$	5,27
Иодная	H_3IO_4	K_1	$2,5 \cdot 10^{-2}$	1,61
		K_2	$4,3 \cdot 10^{-9}$	8,33
		K_3	$1,0 \cdot 10^{-15}$	15,0
Лимонная		K_1	$7,4 \cdot 10^{-4}$	3,13
		K_2	$2,2 \cdot 10^{-5}$	4,66
		K_3	$4,0 \cdot 10^{-7}$	6,40
		K_4	$1,0 \cdot 10^{-16}$	16,0
Малеиновая	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	K_1	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
		K_2	$6,0 \cdot 10^{-7}$	6,22
Молочная	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$		$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Муравьиная	HCOOH		$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая	H_3AsO_4	K_1	$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
		K_2	$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
		K_3	$2,9 \cdot 10^{-12}$	11,53
Пикриновая	$\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$		$4,2 \cdot 10^{-1}$	0,38

Продолжение табл. 7

Название	Формула	K _i	K _a	pK _a
Салициловая	C ₆ H ₄ (OH)COOH	K ₁	1,1·10 ⁻³	2,97
		K ₂	2,6·10 ⁻¹⁴	13,59
Селенистоводородная	H ₂ Se	K ₁	1,3·10 ⁻⁴	3,89
		K ₂	1,0·10 ⁻¹¹	11,0
Сернистая	H ₂ SO ₃	K ₁	1,4·10 ⁻²	1,85
		K ₂	6,2·10 ⁻⁸	7,20
Сероводородная	H ₂ S	K ₁	1,0·10 ⁻⁷	6,99
		K ₂	2,5·10 ⁻¹³	12,60
Синильная	HCN	K ₁	5,0·10 ⁻¹⁰	9,30
Теллуристая	H ₂ TeO ₃	K ₁	2,7·10 ⁻³	2,57
		K ₂	1,8·10 ⁻⁸	7,74
Теллуrowодородная	H ₂ Te	K ₁	2,3·10 ⁻³	2,64
		K ₂	6,9·10 ⁻¹³	12,16
Угольная	H ₂ CO ₃	K ₁	4,5·10 ⁻⁷	6,35
		K ₂	4,8·10 ⁻¹¹	10,32
Уксусная	CH ₃ COOH	K ₁	1,74·10 ⁻⁵	4,76
Фосфорная (орто)	H ₃ PO ₄	K ₁	7,1·10 ⁻³	2,15
		K ₂	6,2·10 ⁻⁸	7,21
		K ₃	5,0·10 ⁻¹³	12,30
Фтороводородная	HF	K ₁	6,2·10 ⁻⁴	3,21
Хлорноватистая	HClO	K ₁	2,95·10 ⁻⁸	7,53
Хромовая	H ₂ CrO ₄	K ₁	1,6·10 ⁻¹	0,80
		K ₂	3,2·10 ⁻⁷	6,50
Циановая	HO-CN	K ₁	2,7·10 ⁻⁴	3,57
Щавелевая	H ₂ C ₂ O ₄	K ₁	5,6·10 ⁻²	1,25
		K ₂	5,4·10 ⁻⁵	4,27
Эриохром черный Т		K ₁	5,0·10 ⁻⁷	6,3
		K ₂	2,8·10 ⁻¹²	11,55
Этилендиамин-тетрауксусная	(CH ₂ N) ₂ (CH ₂ COOH) ₄	K ₁	1,0·10 ⁻²	2,00
		K ₂	2,1·10 ⁻³	2,67
		K ₃	6,9·10 ⁻⁷	6,16
		K ₄	5,5·10 ⁻¹¹	10,26
Яблочная	HOOCCH(OH)CH ₂ COOH	K ₁	3,5·10 ⁻⁴	3,46

б) основания

Название	Формула	K_a	pK_a
Аммиака раствор	$NH_3 + H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,76
Анилин	$C_6H_5NH_2 + H_2O$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Бензиламин	$C_6H_5CH_2NH_2 + H_2O$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67
Бутиламин	$CH_3(CH_2)_2CH_2NH_2 + H_2O$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	3,22
Гидроксиламин	$NH_2OH + H_2O$	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Гуанидин	$(H_2N)_2CNH + H_2O$	$3,55 \cdot 10^{-1}$	0,55
Диметиламин	$(CH_3)_2NH + H_2O$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH + H_2O$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Метиламин	$CH_3NH_2 + H_2O$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	3,34
Пиперидин	$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ \quad \\ H_2C \quad NH \\ \quad \\ H_2C-CH_2 \end{array} + H_2O$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,88
Этиламин	$C_2H_5NH_2 + H_2O$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19

Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы

Элемент	Высшая степень окисления	+ne ⁻	Низшая степень окисления	E ⁰ , В
Ag	Ag ⁺	+e ⁻	Ag	+0,7994
	AgCl	+e ⁻	Ag + Cl ⁻	+0,222
	AgI	+e ⁻	Ag↓ + I ⁻	-0,152
Al	Al ³⁺	+3e ⁻	Al	-1,66
	Al(OH) ₃	+3e ⁻	Al + 3OH ⁻	-2,29
	AlF ₆ ³⁻	+3e ⁻	Al + 6F ⁻	-2,07
Br	Br ₂	+2e ⁻	2Br ⁻	+1,087
	BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺	+6e ⁻	Br ⁻ + 3H ₂ O	+1,45
	BrO ₃ ⁻ + 3H ₂ O	+6e ⁻	Br ⁻ + 6OH ⁻	+0,61
C	C ₆ H ₄ O ₂ (хинон) + 2H ⁺	+2e ⁻	C ₆ H ₄ (OH) ₂ (гидрохинон)	+0,6994
	HCHO + 2H ⁺	+2e ⁻	CH ₃ OH	+0,19
	CH ₃ CHO	+2e ⁻	C ₂ H ₅ OH	+0,19
	HCOOH + 2H ⁺	+2e ⁻	HCHO + H ₂ O	-0,01
	CH ₃ COOH + 2H ⁺	+2e ⁻	CH ₃ CHO + H ₂ O	-0,12
	HCOO ⁻ + 2H ₂ O	+2e ⁻	HCHO + 3OH ⁻	-1,07
	CO ₂ + N ₂ + 6H ⁺	+6e ⁻	CO(NH ₂) ₂ + H ₂ O	+0,1
	CO ₂ + 2H ⁺	+2e ⁻	HCOOH	-0,20
	2CO ₂ + 2H ⁺	+2e ⁻	H ₂ C ₂ O ₄	-0,49
Ce	Ce ⁴⁺	+e ⁻	Ce ³⁺	+1,77
	CeOH ³⁺	+e ⁻	Ce ³⁺ + H ₂ O	+1,70
Cl	Cl ₂	+2e ⁻	2Cl ⁻	+1,359
	ClO ₄ ⁻ + H ₂ O	+2e ⁻	ClO ₃ ⁻ + 2OH ⁻	+0,36
	ClO ₄ ⁻ + H ⁺	+8e ⁻	Cl ⁻ + 4H ₂ O	+1,38
Co	Co ³⁺	+e ⁻	Co ²⁺	+1,95
	Co ²⁺	+2e ⁻	Co	-0,29
Cr	Cr ³⁺	+e ⁻	Cr ²⁺	-0,41
	Cr ³⁺	+3e ⁻	Cr	-0,74
	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺	+6e ⁻	Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1,33
	CrO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O	+3e ⁻	Cr(OH) ₃	-0,13
Cu	Cu ²⁺	+2e ⁻	Cu	+0,345
	Cu ²⁺ + I ⁻	+e ⁻	CuI	+0,86
F	F ₂	+2e ⁻	2F ⁻	+2,77
Fe	Fe ³⁺	+e ⁻	Fe ²⁺	+0,771
H	2H ⁺	+2e ⁻	H ₂	0,000

Элемент	Высшая степень окисления	+ne ⁻	Низшая степень окисления	E°, В
	2H ⁺ (10 ⁻⁷ М)	+2e ⁻	H ₂	-0,414
	2 H ₂ O	+2e ⁻	H ₂ + 2OH ⁻	-0,828
	HO ₂ ⁻ + H ₂ O	+2e ⁻	3OH ⁻	+0,88
Hg	Hg ²⁺	+2e ⁻	Hg	+0,85
I	I ₂	+2e ⁻	2I ⁻	+0,621
	IO ₃ ⁻ + 6H ⁺	+6e ⁻	I ⁻ + 3H ₂ O	+1,08
	IO ₃ ⁻ + 3H ₂ O	+6e ⁻	I ⁻ + 6OH ⁻	+0,26
Mn	MnO ₂ + 4H ⁺	+2e ⁻	Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1,23
	MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺	+3e ⁻	MnO ₂ + 2H ₂ O	+1,69
	MnO ₄ ⁻ + 2H ₂ O	+3e ⁻	MnO ₂ + 4OH ⁻	+0,60
	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺	+5e ⁻	Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,51
N	NO ₂ ⁻ + H ₂ O	+e ⁻	NO + 2OH ⁻	-0,46
	2HNO ₂ + 6H ⁺	+6e ⁻	N ₂ + 4H ₂ O	+1,44
	NO ₃ ⁻ + 2H ⁺	+e ⁻	NO ₂ + H ₂ O	+0,80
	NO ₃ ⁻ + 4H ⁺	+3e ⁻	NO + 2H ₂ O	+0,96
	2NO ₃ ⁻ + 12H ⁺	+10e ⁻	N ₂ + 6H ₂ O	+1,24
	NO ₃ ⁻ + 10H ⁺	+8e ⁻	NH ₄ ⁺ + 3H ₂ O	+0,87
Ni	Ni ²⁺	+2e ⁻		-0,228
O	O ₂ + 4H ⁺	+4e ⁻	2H ₂ O	+1,229
	O ₂ + 2H ₂ O	+4e ⁻	4OH ⁻	+0,401
	O ₂ + 2H ⁺	+2e ⁻	H ₂ O ₂	+0,682
	H ₂ O ₂ + 2H ⁺	+2e ⁻	2H ₂ O	+1,77
P	H ₃ PO ₄ + 5H ⁺	+5e ⁻	P + 4H ₂ O	-0,41
Pb	Pb ²⁺	+2e ⁻	Pb	-0,126
S	2H ⁺	+2e ⁻	H ₂ S	+0,171
	S ₄ O ₆ ²⁻	+2e ⁻	2S ₂ O ₃ ²⁻	+0,09
	H ₂ SO ₃ + 4H ⁺	+4e ⁻	S + 3H ₂ O	+0,45
	SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺	+2e ⁻	H ₂ SO ₃ + H ₂ O	+0,17
	SO ₄ ²⁻ + 8H ⁺	+6e ⁻	S + 4H ₂ O	+0,36
	SO ₄ ²⁻ + 10H ⁺	+8e ⁻	H ₂ S + 4H ₂ O	+0,31
	S ₂ O ₈ ²⁻	+2e ⁻	2SO ₄ ²⁻	+2,01
Sn	Sn ²⁺	+2e ⁻	Sn	-0,140
Zn	Zn ²⁺	+2e ⁻	Zn	-0,764

Ряд напряжений металлов

Уравнение электронного процесса	Стандартный потенциал (E ⁰), В
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3,045
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- = \text{Rb}$	-2,925
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2,924
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- = \text{Cs}$	-2,923
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	-2,866
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2,714
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2,363
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1,663
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ti}$	-1,630
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$	-1,179
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,913
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,744
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	-0,403
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0,277
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0,250
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,037
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Bi}$	0,215
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0,337
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	0,520
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$	0,788
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0,799
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$	0,850
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt}$	1,188
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	1,498
$\text{Au}^+ + \text{e}^- = \text{Au}$	1,692

Произведения растворимости некоторых малорастворимых веществ

Формула	ПР	Формула	ПР	Формула	ПР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-2}$	Ni(C₄H₇O₂N₂)₂	$2,3 \cdot 10^{-25}$
Ag₂CO₃	$1,2 \cdot 10^{-12}$	Hg₂Br₂	$5,8 \cdot 10^{-3}$	Mn(OH)₂	$1,9 \cdot 10^{-13}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH)₂	$8,3 \cdot 10^{-20}$	Mn(OH)₃	$1,0 \cdot 10^{-36}$
Ag₂CrO₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	Mn(OH)₄	$1,0 \cdot 10^{-56}$
Ag₂Cr₂O₇	$1,0 \cdot 10^{-10}$	Cu₂S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Ag₃Fe(CN)₆	$1,0 \cdot 10^{-22}$	FeCO₃	$3,5 \cdot 10^{-11}$	(NH₄)₃Co(NO₂)₆	$7,6 \cdot 10^{-6}$
Ag₄Fe(CN)₆	$8,5 \cdot 10^{-45}$	FeC₂O₄	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Na₂SiF₆	$2,8 \cdot 10^{-4}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Fe(OH)₂	$8,0 \cdot 10^{-16}$	NiCO₃	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Ag₃PO₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Fe(OH)₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$	NiC₂O₄	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Ag₂S	$2,0 \cdot 10^{-50}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	Ni(OH)₂	$6,3 \cdot 10^{-18}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Hg₂Cl₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$	NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$
Ag₂SO₃	$1,5 \cdot 10^{-14}$	Hg₂I₂	$4,5 \cdot 10^{-29}$	PbBr₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
Al(OH)₃	$1,0 \cdot 10^{-32}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	PbCO₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
BaCO₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	Hg₂SO₄	$6,8 \cdot 10^{-7}$	PbC₂O₄	$4,8 \cdot 10^{-10}$
BaSO₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	KClO₄	$1,1 \cdot 10^{-2}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
CaCO₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	KIO₄	$8,3 \cdot 10^{-4}$	PbSO₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaC₂O₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	K₂SiF₆	$8,7 \cdot 10^{-7}$	Sc(OH)₃	$5,0 \cdot 10^{-37}$
CaSO₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	MgCO₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$	Sn(OH)₂	$6,3 \cdot 10^{-27}$
CoCO₃	$1,0 \cdot 10^{-10}$	Mg(IO₃)₂	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Sn(OH)₄	$1,0 \cdot 10^{-57}$
Co(OH)₂	$2,0 \cdot 10^{-16}$	Mg(OH)₂	$2,6 \cdot 10^{-9}$	SnS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Cr(OH)₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$	Mg₃(PO₄)₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$	Ti(OH)₄	$6,3 \cdot 10^{-52}$
CuBr	$5,3 \cdot 10^{-9}$	MgSO₃	$3,0 \cdot 10^{-3}$	W(OH)₄	$1,0 \cdot 10^{-50}$
CuCO₃	$2,5 \cdot 10^{-10}$	Hg₂Cl₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$	ZnCO₃	$1,5 \cdot 10^{-11}$
CuC₂O₄	$3,0 \cdot 10^{-8}$	MnCO₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$	ZnC₂O₄	$2,8 \cdot 10^{-8}$
CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$	MnC₂O₄	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Zn(OH)₂	$1,4 \cdot 10^{-17}$
CuCrO₄	$3,6 \cdot 10^{-6}$	Mn₂Fe(CN)₆	$7,9 \cdot 10^{-13}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

**Приближенные значения средних коэффициентов
активности ионов при различной силе раствора**

Ионная сила	Коэффициент активности ионов			
	одно- зарядные	двух- зарядные	трех- зарядные	четырёх- зарядные
0,0001	0,99	0,95	0,90	0,83
0,0002	0,98	0,94	0,87	0,77
0,0005	0,97	0,90	0,80	0,67
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,002	0,95	0,81	0,64	0,45
0,0025	0,95	0,81	0,63	0,44
0,005	0,93	0,74	0,52	0,33
0,01	0,90	0,67	0,42	0,23
0,025	0,86	0,56	0,29	0,13
0,05	0,84	0,50	0,21	0,06
0,1	0,81	0,44	0,16	0,04
0,2	0,80	0,41	0,14	0,03
0,3	0,81	0,42	0,14	0,03
0,4	0,82	0,45	0,17	0,04
0,5	0,84	0,50	0,21	0,06
0,6	0,87	0,56	0,27	0,01
0,7	0,89	0,63	0,36	0,16
0,8	0,92	0,72	0,48	0,27
0,9	0,96	0,83	0,66	0,48
1,0	0,99	0,96	0,91	0,85

**Значения общих констант нестойкости
комплексных ионов в водных растворах**

Комплекс	Темпе- ратура, °C	K	Комплекс	Темпе- ратура, °C	K
Комплексы с аммиаком					
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺¹	30	9,3·10 ⁻⁸	[Hg(NH ₃) ₄] ⁺²	22	5,3·10 ⁻²⁰
[Cd(NH ₃) ₄] ⁺²	30	10 ⁻⁷	[Mg(NH ₃) ₆] ⁺²	22	1930,0
[Cd(NH ₃) ₆] ⁺²	30	7,3·10 ⁻⁶	[Ni(NH ₃) ₆] ⁺²	30	1,86·10 ⁻⁹
[Cu(NH ₃) ₄] ⁺²	30	2,14·10 ⁻¹³	[Zn(NH ₃) ₄] ⁺²	30	2,5·10 ⁻¹⁰
Бромидные комплексы					
[AgBr ₂] ⁻¹	25	7,8·10 ⁻⁸	[HgBr ₄] ⁻²	25	1,0·10 ⁻²¹
[AgBr ₃] ⁻²	25	1,3·10 ⁻⁹	[PbBr ₄] ⁻²	25	1,0·10 ⁻³
[CdBr ₄] ⁻²	25	2,0·10 ⁻⁴	[TiBr ₄] ⁻	25	1,3·10 ⁻²⁴
[CuBr ₂] ⁻	20	1,3·10 ⁻⁶	[ZnBr ₃] ⁻	25	50
Иодидные комплексы					
[AgI ₄] ⁻³	25	1,8·10 ⁻¹⁴	[CdI ₆] ⁻⁴	25	1,0·10 ⁻⁶
[BiI ₆] ⁻³	20	3,1·10 ⁻¹²	[HgI ₄] ⁻²	25	1,5·10 ⁻³⁰
[CdI ₄] ⁻²	25	8,0·10 ⁻⁷	[PbI ₄] ⁻²	25	1,4·10 ⁻⁴
Роданидные комплексы					
[Ag(SCN) ₂] ⁻	25	2,7·10 ⁻⁸	[Cd(SCN) ₄] ⁻²	30	1,7·10 ⁻²
[Ag(SCN) ₄] ⁻³	25	8,3·10 ⁻¹¹	[Hg(SCN) ₄] ⁻²	25	5,9·10 ⁻²²
[Ag(SCN) ₄] ⁻	25	1,0·10 ⁻⁴²	[Ni(SCN)] ⁻³	20	1,5·10 ⁻²
Тиосульфатные комплексы					
[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ⁻³	25	2,5·10 ⁻¹⁴	[Hg(S ₂ O ₃) ₂] ⁻²	25	3,6·10 ⁻³⁰
[Cd(S ₂ O ₃) ₂] ⁻²	25	3,6·10 ⁻⁷	[Hg(S ₂ O ₃) ₃] ⁻⁴	25	1,3·10 ⁻³²
[Cu(S ₂ O ₃) ₂] ⁻³	25	6,0·10 ⁻¹³	[Hg(S ₂ O ₃) ₄] ⁻⁶	25	5,8·10 ⁻³⁴
Хлоридные комплексы					
[AgCl ₂] ⁻	25	1,76·10 ⁻⁵	[CuCl ₃] ⁻²	18,0	5,0·10 ⁻⁶
[AgCl ₂] ⁻³	25	1,2·10 ⁻⁶	[HgCl ₃] ⁻²	25	8,5·10 ⁻¹⁵
[AuCl ₄] ⁻	18	5,0·10 ⁻²²	[HgCl ₄] ⁻²	25	8,5·10 ⁻¹⁶
[BiCl ₆] ⁻³	18	3,8·10 ⁻⁷	[PbCl ₄] ⁻²	25	7,1·10 ⁻³
[CdCl ₄] ⁻²	18	9,3·10 ⁻³	[PtCl ₄] ⁻²	25	1,0·10 ⁻¹⁶
Цианидные комплексы					
[Ag(CN) ₂] ⁻	18	1,0·10 ⁻²¹	[Hg(CN) ₄] ⁻²	25	4,0·10 ⁻⁴²
[Au(CN) ₂] ⁻	25	5,0·10 ⁻³⁹	[Ni(CN) ₄] ⁻²	25	1,8·10 ⁻¹⁴
[Fe(CN) ₆] ⁻⁴	25	1,0·10 ⁻²⁴	[Zn(CN) ₄] ⁻²	20	1,3·10 ⁻¹⁷
[Fe(CN) ₆] ⁻³	25	1,0·10 ⁻³¹	[Cd(CN) ₄] ⁻²	20	1,4·10 ⁻¹⁹

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов, В. В. Общая и неорганическая химия: учебное пособие / В. В. Денисов, В. М. Таланов. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2018. – 144 с.
2. Грибанова, О. В. Общая и неорганическая химия: учебное пособие / О. В. Грибанова. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2019. – 416 с.
3. Иванов, В. Г. Неорганическая химия. Краткий курс / В. Г. Иванов, О. Н. Гева. – М.: Инфра-М, 2016. – 320 с.
4. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М.: Ленанд, 2018. – 600 с.
5. Нараев, В. Н. Общая химия: учебное пособие / В. Н. Нараев, Е. А. Александрова, Т. Б. Пахомова. – СПб: Лань, 2018. – 164 с.
6. Князев, Д. А. Неорганическая химия: учебник / Д. А. Князев, С. Н. Смарыгин. – Люберцы: Юрайт, 2016. – 592 с.
7. Мартынова, Т. В. Неорганическая химия: учебник / Т. В. Мартынова, И. И. Супоницкая, Ю. С. Агеева. - М.: Инфра-М, 2017. – 720 с.
8. Дунаев, С. Ф. Общая химия. Учебник. – М.: Academia, 2017. – 160 с.
9. Аликина, И. Б. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для вузов / И. Б. Аликина, С. С. Бабкина, Л. Н. Белова и др. – Люберцы: Юрайт, 2016. – 477 с.
10. Хрущева, И. В. Общая и неорганическая химия: учебник / И. В. Хрущева, В. И. Щербаков, Д. С. Леванова. – СПб: Лань П, 2016. – 496 с.

Оглавление

Раздел 1. Основные химические законы.....	3
1.1. Закон эквивалентов	3
1.2. Химический эквивалент, число эквивалентности	3
1.3. Химическое количество вещества эквивалента.....	7
1.4. Молярная масса химического эквивалента вещества	7
1.5. Молярным объемом эквивалента газообразного вещества	8
1.6. Примеры решения типовых задач.....	9
1.7. Задания для самостоятельного решения	11
Раздел 2. Атомно-молекулярное учение.....	13
2.1. Атомная структура	13
2.2. Квантовые числа.....	14
2.2.1. Главное квантовое число (ГКЧ) – n	14
2.2.2. Орбитальное квантовое число – ℓ	14
2.2.3. Магнитное квантовое число – m_l	15
2.2.4. Спиновое квантовое число – m_s	15
2.3. Электронная конфигурация элемента	15
2.4. Примеры решения типовых задач.....	16
2.5. Задания для самостоятельного решения	19
Раздел 3. Химическая связь и валентность.....	22
3.1. Химическая связь	22
3.2. Метод валентных связей.....	22
3.3. Метод молекулярных орбиталей.....	26
3.4. Примеры решения типовых задач.....	28
3.5. Задания для самостоятельного решения	32
Раздел 4. Химическая термодинамика.....	35
4.1. Первый закон термодинамики	35
4.2. Теплота реакции и энтальпия.....	35
4.3. Закон Гесса и следствия из него.....	36
4.4. Примеры решения типовых задач.....	37
4.5. Задания для самостоятельного решения	41
4.6. Энтропия. Второй закон (начало) термодинамики.....	43
4.7. Свободная энергия Гиббса	44
4.8. Примеры решения типовых задач.....	45
4.9. Задания для самостоятельного решения	47

Раздел 5. Химическая кинетика.....	50
5.1. Скорость химической реакции	50
5.2. Решение типовых задач	51
5.3. Задания для самостоятельного решения	53
5.4. Химическое равновесие	55
5.5. Примеры решения типовых задач.....	57
5.6. Задания для самостоятельного решения	60
Раздел 6. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов.....	64
6.1. Первый закон Рауля	64
6.2. Примеры решения типовых задач.....	64
6.3. Повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем	65
6.4. Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем.	66
6.5. Примеры решения типовых задач.....	66
6.6. Осмотическое давление	69
6.7. Примеры решения типовых задач.....	69
6.8. Задания для самостоятельного решения	70
Раздел 7. Растворы и реакции в водных растворах.....	73
7.1. Растворы.....	73
7.2. Способы выражения концентраций.....	73
7.2.1. Массовая доля растворенного вещества (ω – дубль-вэ).....	74
7.2.2. Объемная доля растворенного вещества (φ – фи).....	78
7.2.3. Молярная концентрация вещества $C(X)$, (СМ)	78
7.2.4. Моляльная концентрация	79
7.2.5. Молярная концентрация эквивалента вещества (эквивалентная концентрация – $C_{э}$).....	80
7.2.6. Титр.....	81
7.2.7. Мольная доля растворенного вещества (χ – хи).....	82
7.2.8. Перевод значений концентрации раствора из одних единиц в другие.....	83
7.3. Задания для самостоятельного решения	85
7.4. Электролитическая диссоциация	87
7.4.1. Сильные и слабые электролиты	87
7.4.2. Степень диссоциации	88
7.4.3. Константа диссоциации.....	89
7.5. Ионное произведение воды	90

7.5.1. Примеры решения типовых задач	90
7.5.2. Задания для самостоятельного решения	92
7.6. Гидролиз солей	94
7.6.1. Обратимый гидролиз солей	94
7.6.2. Ступенчатый гидролиз	96
7.6.3. Необратимый гидролиз солей.....	98
7.6.4. Гидролиз бинарных соединений.	99
7.6.5. Примеры решения типовых задач	99
7.6.6. Задания для самостоятельного решения	102
7.7. Ионообменные реакции в растворах	104
7.7.1. Произведение растворимости	104
7.7.2. Примеры решения типовых задач	105
7.7.3. Задания для самостоятельного решения	107
8. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	109
8.1. Окислительно-восстановительные реакции.....	109
8.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	111
8.2.1. Метод электронного баланса	111
8.2.2. Ионно-электронный метод.....	115
8.2.3. Примеры решения типовых задач	117
8.2.4. Задания для самостоятельного решения.....	118
8.3. Влияние различных факторов на ход окислительно- восстановительных реакций	119
8.4. Ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений)..	120
8.5. Направление окислительно-восстановительных реакций	122
8.5.1. Примеры решения типовых задач	123
8.5.2. Задания для самостоятельного решения	125
9. Комплексные соединения	128
9.1. Структура комплексных соединений	128
9.2. Классификация комплексных соединений.....	129
9.3. Устойчивость комплексных соединений в растворах.....	130
9.3.1. Задания для самостоятельного решения	133
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	136
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	152

Учебное издание

Богданова Наталия Валерьевна
Лобанова Елена Петровна
Подобед Людмила Фадеевна

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *Л. М. Корневская*
Компьютерная верстка *М. Ю. Мошкова*
Техническое редактирование *М. Ю. Мошкова*

Подписано в печать
Формат 60×90 1/16. Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 9,75. Уч.-изд. л. 6,18.
Тираж 100 экз. Заказ №

Республиканское унитарное предприятие
«Информационно-вычислительный центр
Министерства финансов Республики Беларусь».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/161 от 27.01.2014, № 2/41 от 29.01.2014,
ул. Кальварийская, 17, 220004, г. Минск.