

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

# ОБЩАЯ ХИМИЯ

## СБОРНИК ЗАДАЧ

В. В. Щербаков, Н. Н. Барботина, К. К. Власенко

2-е издание



УМО СПО рекомендует

 **юрайт**  
издательство

[biblio-online.ru](http://biblio-online.ru)



В. В. Щербаков, Н. Н. Барботина, К. К. Власенко

# ОБЩАЯ ХИМИЯ

## СБОРНИК ЗАДАЧ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО

2-е издание, переработанное и дополненное

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебного пособия для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования*

**Книга доступна в электронной библиотеке [biblio-online.ru](http://biblio-online.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2019

УДК 54(075.32)  
ББК 24.1я723  
Щ61

**Авторы:**

**Щербаков Владимир Васильевич** — профессор, доктор химических наук, декан факультета естественных наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева;

**Барботина Наталья Николаевна** — кандидат химических наук, доцент;

**Власенко Константин Капитонович** — кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева.

**Рецензенты:**

**Авраменко Г. В.** — профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой технологии химико-фармацевтических и косметических средств факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева;

**Мишустин А. И.** — доктор химических наук, профессор Московского государственного университета инженерной экологии.

**Щербаков, В. В.**

Щ61

Общая химия. Сборник задач : учеб. пособие для СПО / В. В. Щербаков, Н. Н. Барботина, К. К. Власенко. — 2-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 139 с. — (Серия : Профессиональное образование).

ISBN 978-5-534-10553-7

В сборник включены задачи по основным разделам теоретических основ химии — строению вещества, энергетике химических процессов, растворам, реакциям окисления-восстановления и комплексным соединениям. В каждом разделе приводится краткое теоретическое введение, рассматриваются примеры решения задач и даются задачи для самостоятельного решения.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

*Для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования, изучающих химию, преподавателей и всех интересующихся.*

УДК 54(075.32)

ББК 24.1я723

Разыскиваем правообладателей и наследников Барботиной Н. Н.:

<https://www.biblio-online.ru/inform>

Пожалуйста, обратитесь в Отдел договорной работы: +7 (495) 744-00-12; e-mail: [expert@urait.ru](mailto:expert@urait.ru)



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

© Щербаков В. В., Барботина Н. Н.,  
Власенко К. К., 2007

© Щербаков В. В., Барботина Н. Н.,  
Власенко К. К., 2018, с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2019

ISBN 978-5-534-10553-7

# Содержание

<b>Введение .....</b>	<b>7</b>
<b>1. Стехиометрия. Стехиометрические расчеты .....</b>	<b>9</b>
Моль — единица количества вещества .....	9
Закон сохранения массы .....	9
Закон постоянства состава .....	9
Закон Авогадро .....	10
Закон объемных отношений Гей-Люссака .....	11
Уравнение Менделеева — Клапейрона .....	12
Примеры решения задач .....	12
Задачи для самостоятельного решения .....	13
<b>2. Эквивалент. Закон эквивалентов .....</b>	<b>15</b>
Эквивалент в кислотно-основных реакциях .....	16
Эквивалент в окислительно-восстановительных реакциях .....	17
Примеры решения задач .....	18
Задачи для самостоятельного решения .....	20
<b>3. Растворы. Способы выражения концентрации растворов .....</b>	<b>22</b>
Примеры решения задач .....	25
Задачи для самостоятельного решения .....	26
<b>4. Реакции окисления-восстановления .....</b>	<b>28</b>
Степень окисления .....	28
Классификация окислительно-восстановительных реакций .....	29
Окислительные свойства азотной кислоты .....	30
Окислительные свойства концентрированной серной кислоты .....	31
Окислительные свойства соединений марганца и хрома .....	32
Поведение нитритов и пероксида водорода в окислительно-восстановительных реакциях .....	33
Примеры решения задач .....	34
Задачи для самостоятельного решения .....	36
<b>5. Квантовые числа .....</b>	<b>38</b>
Общая характеристика квантовых чисел .....	38

Принцип (запрет) Паули .....	40
Правило Хунда .....	40
Примеры решения задач .....	40
Задачи для самостоятельного решения .....	42
<b>6. Периодический закон Д. И. Менделеева и строение атомов элементов .....</b>	<b>43</b>
Периодическая система и электронные формулы атомов .....	44
Изменение кислотно-основных свойств соединений элементов по группам и периодам периодической системы (схема Косселя) .....	45
Примеры решения задач .....	47
Задачи для самостоятельного решения .....	48
<b>7. Метод валентных связей. Гибридизация волновых функций электронов .....</b>	<b>50</b>
Основные положения метода валентных связей .....	50
Схемы перекрывания атомных орбиталей при образовании связей в молекулах $H_2O$ , $NH_3$ , $CH_4$ .....	52
Кратные связи .....	56
Метод наложения валентных схем. Делокализованная $\pi$ -связь ...	56
Примеры решения задач .....	58
Задачи для самостоятельного решения .....	60
<b>8. Метод отталкивания локализованных электронных пар валентной оболочки нейтрального атома (метод Гиллеспи) .....</b>	<b>61</b>
Основные положения метода .....	61
Обозначения, используемые в методе Гиллеспи .....	61
Алгоритм определения строения молекул по методу Гиллеспи .....	62
Дипольный момент молекулы .....	64
Примеры определения строения молекул по методу Гиллеспи .....	65
Задачи для самостоятельного решения: .....	67
<b>9. Метод молекулярных орбиталей .....</b>	<b>68</b>
Основные положения метода молекулярных орбиталей .....	68
Электронное строение гомоядерных двухатомных молекул и ионов .....	70
Электронное строение гетероядерных молекул и ионов .....	73
Задачи для самостоятельного решения .....	74
<b>10. Энергетика химических процессов. Закон Гесса .....</b>	<b>75</b>

Закон Гесса .....	76
Следствия из закона Гесса .....	76
Стандартные термодинамические величины .....	76
Стандартные энтальпии образования и сгорания .....	76
Примеры решения задач .....	77
Задачи для самостоятельного решения .....	80
<b>11. Энтропия. Энергия Гиббса .....</b>	<b>81</b>
Понятие энтропии .....	81
Абсолютная энтропия веществ и изменение энтропии в процессах .....	81
Стандартная энтропия .....	82
Стандартная энтропия образования .....	82
Энергия Гиббса .....	82
Стандартная энергия Гиббса образования .....	82
Энтальпийный, энтропийный фактор и направление процесса .....	83
Примеры решения задач .....	83
Задачи для самостоятельного решения .....	86
<b>12. Химическое равновесие. Принцип Ле Шателье .....</b>	<b>88</b>
Понятие химического равновесия .....	88
Признаки химического равновесия .....	88
Принцип Ле Шателье .....	88
Влияние температуры на химическое равновесие .....	89
Влияние давления на химическое равновесие .....	89
Влияние концентрации на химическое равновесие .....	90
Константа химического равновесия .....	90
Примеры решения задач .....	91
Задачи для самостоятельного решения .....	93
<b>13. Электролитическая диссоциация .....</b>	<b>95</b>
Классификация электролитов .....	95
Примеры решения задач .....	99
Задачи для самостоятельного решения .....	101
<b>14. Ионное произведение воды. Водородный показатель .....</b>	<b>102</b>
Примеры решения задач .....	103
Задачи для самостоятельного решения .....	105
<b>15. Произведение растворимости .....</b>	<b>106</b>
Примеры решения задач .....	107
Задачи для самостоятельного решения .....	110

<b>16. Гидролиз .....</b>	<b>111</b>
Примеры обратимого гидролиза .....	111
Случаи необратимого гидролиза .....	113
Константа и степень гидролиза .....	114
Примеры решения задач.....	114
Задачи для самостоятельного решения .....	118
<b>17. Комплексные соединения .....</b>	<b>119</b>
Состав комплексных соединений .....	119
Номенклатура комплексных соединений .....	119
Реакции образования комплексных соединений .....	120
Реакции разрушения комплексных соединений.....	121
Диссоциация комплексных соединений .....	122
Примеры решения задач.....	123
Задачи для самостоятельного решения .....	125
<b>Заключение.....</b>	<b>127</b>
<b>Ответы.....</b>	<b>129</b>
<b>Новинки по дисциплине «Общая химия» и смежным дисциплинам .....</b>	<b>136</b>

# Введение

Самостоятельная работа студентов является важнейшей частью учебного процесса. Для повышения эффективности самостоятельной работы необходимо использование учебных пособий, позволяющих правильно и эффективно организовать усвоение новых знаний и проверку их практического применения. Данное пособие предназначено для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования, изучающих курс общей химии.

В сборник включены вопросы и задачи по основным разделам общей химии, которые изучаются студентами I курса университета. Пособие включает 17 тем, в которых рассмотрены задачи по важнейшим разделам теоретических основ химии — строение вещества, основы химической термодинамики, свойства растворов и комплексные соединения.

Каждая тема сборника включает краткое теоретическое введение, в котором изложены основные теоретические представления по данному разделу теоретических основ химии. Далее приведены примеры типичных задач с решениями и задачи для самостоятельного решения, к которым даются ответы в конце сборника.

Учебное пособие окажется полезным также учащимся колледжей и лицеев, которые захотят углубить свои знания в области теоретических основ химии. Изучение материала, изложенного в пособии, даст студенту возможность сформировать профессиональные компетенции, представленные в стандарте, что позволит освоить:

## ***трудовые действия***

- владения навыками практического применения полученных знаний;

## ***необходимые умения***

- использовать основные законы химии в профессиональной деятельности;
- производить расчеты термодинамических параметров химических систем;



- определять качественный и количественный состав растворов;
- составлять молекулярно-ионные уравнения реакций обмена, комплексообразования, окислительно-восстановительных процессов;

**необходимые знания**

- основных понятий и законов химии;
- закономерностей протекания химических процессов;
- свойств растворов и способов выражения их концентрации, гидролиз солей;
- основных положений теории строения атома и химической связи;
- основ составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.

# 1. СТЕХИОМЕТРИЯ.

## СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

### Моль — единица количества вещества

Моль — это количество вещества, содержащее столько структурных элементов (атомов, молекул, формульных единиц, ионов, электронов, других частиц или их групп), сколько атомов углерода содержится в 0,012 кг (12 г) изотопа  $^{12}\text{C}$ . Один моль вещества содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  частиц этого вещества, обозначается  $N_A$  и носит название «число Авогадро».

Массу атомов и молекул выражают в относительных единицах — атомных единицах массы (а.е.м.). Одна а.е.м. — это  $1/12$  часть массы атома изотопа углерода-12. Для практических расчетов используют молярные массы простых и сложных веществ — массы веществ, содержащие 1 моль частиц этих веществ.

### Закон сохранения массы

Масса всех веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

При взаимодействии, например, 56 г оксида кальция и 44 г углекислого газа образуется 100 г карбоната кальция:

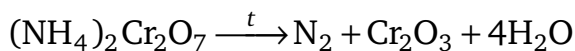
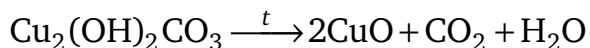
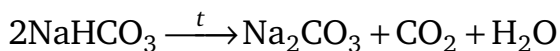
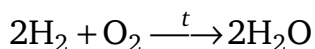


Масса исходных веществ составляет  $56 + 44 = 100$  г и равна массе образующегося карбоната кальция.

### Закон постоянства состава

Если химическое соединение имеет в данном агрегатном состоянии молекулярную структуру (пар, молекулярный кристалл), то его химический состав (состав молекул) при данном изотопном составе остается одним и тем же независимо от спо-

соба получения. Таким образом, состав веществ молекулярного строения совпадает с составом каждой молекулы (исключением являются полимеры высокомолекулярные соединения, состоящие из молекул различной длины). Так, вода может быть получена в результате различных химических реакций:



однако полученное во всех этих реакциях вещество  $\text{H}_2\text{O}$  будет содержать 11,11 мас. % водорода и 88,89 мас. % кислорода.

Сложнее обстоит дело с веществами немолекулярного строения и, в первую очередь, с веществами в конденсированной (жидкой или твердой) фазе. В капле жидкости или кристаллике вещества немолекулярного строения понятие молекулы лишено физического смысла. Даже при постоянном составе и типе решетки атомы могут различным образом располагаться в узлах и междоузлиях, образуя различные структуры. Кроме того, в реальном кристалле (в отличие от идеального) неизбежны нарушения. Например, реальный состав оксида железа(II) выражается формулой  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ , где  $0,04 \leq x \leq 0,16$ . Это вещество относится к классу *бертоллидов*: стехиометрический состав  $\text{FeO}$  ( $x = 0$ ) находится вне пределов области существования этого вещества. Состав интерметаллического соединения меди и цинка ( $\text{CuZn}$ ), в отличие от оксида железа(II), находится внутри его области существования. Это соединение относится к классу *дальтонилов*.

Таким образом, состав соединений с атомной, ионной и металлической решеткой зависит от условий получения, т. е. не является постоянным. Следовательно, закон постоянства состава выполняется только для веществ молекулярного строения (кроме высокомолекулярных соединений).

## Закон Авогадро

Согласно закону Авогадро в равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится равное число молекул.

При одинаковых условиях (давление, температура) 1 моль различных газов занимает одинаковый объем. Строго говоря, это заключение справедливо лишь для идеальных газов, в которых отсутствует взаимодействие между молекулами.

При нормальных условиях (н.у.), т. е. при температуре  $T = 273 \text{ К}$  ( $t = 0 \text{ }^{\circ}\text{С}$ ) и давлении  $P = 101,325 \text{ кПа}$  (1 атм), 1 моль различных газов занимает объем, равный 22,4 л. Этот объем называется молярным объемом газа.

Отношение массы определенного объема одного газа к массе такого же объема другого газа (взятого при тех же условиях) называется *относительной плотностью* ( $D$ ) первого газа по второму:

$$\frac{m_1}{m_2} = D. \quad (1.1)$$

При расчете относительной плотности газов обычно берется отношение молярных масс газов:

$$\frac{M_1}{M_2} = D. \quad (1.2)$$

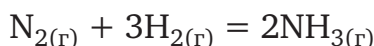
Относительная плотность углекислого газа по водороду, например, равна:

$$D(\text{CO}_2) = M(\text{CO}_2) : M(\text{H}_2) = 44 : 2 = 22.$$

## Закон объемных отношений Гей-Люссака

Объемы реагирующих и образующихся в химических реакциях газов при одинаковых условиях относятся между собой как соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Из уравнения реакции



следует, что при взаимодействии одного объема азота с тремя объемами водорода образуется два объема аммиака, т. е.

$$V(\text{N}_2) : V(\text{H}_2) : V(\text{NH}_3) = 1 : 3 : 2.$$

Следовательно, при стехиометрических расчетах газовых реакций количества веществ газов можно заменить их объемами.

## Уравнение Менделеева — Клапейрона

Уравнение Менделеева — Клапейрона устанавливает соотношение между давлением  $P$ , объемом  $V$ , абсолютной температурой  $T$  и количеством вещества идеального газа  $n$ :

$$PV = nRT. \quad (1.3)$$

Уравнение (1.3) позволяет проводить расчеты для газообразных и парообразных веществ. Из уравнения Менделеева — Клапейрона может быть получено значение универсальной газовой постоянной  $R$ . Для одного моля газа уравнение (1.3) имеет вид

$$PV = RT. \quad (1.4)$$

Из уравнения (1.4) находим:

$$R = \frac{PV}{T}. \quad (1.5)$$

Подставляя в уравнение (1.4) значения  $V = 22,4$  л,  $T = 273$  К и давление, выраженное в различных единицах, получаем:

$$R = 8,314 \text{ Па} \cdot \text{м}^3 / (\text{К} \cdot \text{моль});$$

$$R = 0,08206 \text{ атм} \cdot \text{л} / (\text{К} \cdot \text{моль});$$

$$R = 62\,360 \text{ мм рт. ст.} \cdot \text{мл} / (\text{К} \cdot \text{моль}).$$

Следует обратить также внимание на то, что при проведении термодинамических расчетов  $R = 8,314$  Дж/(К·моль).

## Примеры решения задач

**Задача 1.** Определить массу одной молекулы воды.

*Решение.*

$$m = \frac{18 \text{ г/моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 2,99 \cdot 10^{-23} \text{ г}.$$

**Задача 2.** Рассчитать число молекул, которое содержится в 1 г воды.

*Решение.*

$$n = \frac{1 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,34 \cdot 10^{22} \text{ молекул}.$$

**Задача 3.** Определить количество вещества воды, которое содержится в одном литре ( $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ ).

*Решение.*

$$n = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 55,55 \text{ моль.}$$

Обратить внимание на полученную величину. Она представляет собой молярную концентрацию воды.

**Задача 4.** При прокаливании 5,72 г кристаллогидрата карбоната натрия его масса уменьшилась на 3,60 г. Установить формулу кристаллогидрата.

*Решение.* Масса безводного карбоната натрия равна  $5,72 - 3,60 = 2,12 \text{ г}$ . Количество вещества безводной соли

$$n_1 = 2,12 / 106 = 0,02.$$

Количество вещества воды

$$n_2 = 3,60 / 18 = 0,2;$$

$$n_2 / n_1 = 0,2 / 0,02 = 10.$$

Формула кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

**Задача 5.** Рассчитать молярную массу газа, 260 мл которого при давлении 0,90 атм и температуре  $39^\circ\text{C}$  имеют массу 0,256 г.

*Решение.* Из уравнения

$$PV = \frac{m}{M}RT$$

получаем для молярной массы газа:

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{0,256 \cdot 0,082 \cdot 312}{0,9 \cdot 0,260} = 28 \text{ г/моль.}$$

## Задачи для самостоятельного решения

**1.1.** Вычислите массу атомного азота, содержащегося в 0,3 моль высшего оксида азота.

**1.2.** Определите общее число атомов всех элементов в 2,24 л (н.у.)  $\text{NH}_3$ .

**1.3.** Рассчитайте массу  $12,04 \cdot 10^{22}$  молекул оксида углерода(II). Какой объем (н.у.) занимает этот газ?

**1.4.** Плотность газа по воздуху равна 2,207. Определите плотность этого газа по гелию (принять среднюю молярную массу воздуха равной 29 г/моль).

**1.5.** Рассчитайте массу 7 л углекислого газа, находящегося при 20 °С и давлении 90 кПа.

**1.6.** Вычислите количество вещества  $\text{CaCO}_3$ , которое содержится в 250 г карбоната кальция.

**1.7.** Определите относительную плотность по водороду газовой смеси, содержащей при н.у. 10 л СО и 15 л  $\text{CO}_2$ .

**1.8.** При прокаливании 5,56 г кристаллогидрата сульфата железа (II) масса безводного сульфата оказалась равной 3,04 г. Установите формулу кристаллогидрата.

**1.9.** Рассчитайте массу 812 мл сероводорода при температуре 20 °С и давлении 150 кПа.

**1.10.** В металлическом баллоне емкостью 1 л при  $T = 273 \text{ K}$  находится 44 г углекислого газа. Рассчитайте давление  $\text{CO}_2$  в этом баллоне (в кПа и в атм.).

## 2. ЭКВИВАЛЕНТ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

**Эквивалент** — реальная или условная частица вещества X, которая в данной кислотно-основной реакции или реакции обмена эквивалентна одному иону водорода  $H^+$  (одному иону  $OH^-$  или единичному заряду), а в данной окислительно-восстановительной реакции эквивалентна одному электрону.

**Фактор эквивалентности**  $f_{\text{экв}}(X)$  — число, показывающее, какая доля реальной или условной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода или одному электрону в данной реакции, т. е. доля, которую составляет эквивалент от молекулы, иона, атома или формульной единицы вещества.

Наряду с понятием «количество вещества», соответствующего числу его моль, используется также понятие «количество эквивалентов вещества».

**Закон эквивалентов:** вещества реагируют в количествах, пропорциональных их эквивалентам. Если взято  $n_{\text{экв1}}$  моль эквивалентов одного вещества, то столько же моль эквивалентов другого вещества ( $n_{\text{экв2}}$ ) потребуется в данной реакции, т. е.

$$n_{\text{экв1}} = n_{\text{экв2}}. \quad (2.1)$$

При проведении расчетов необходимо использовать следующие соотношения.

1. Молярная масса эквивалента вещества X равна его молярной массе, умноженной на фактор эквивалентности:

$$M_{\text{экв}}(X) = M(X) \cdot f_{\text{экв}}(X). \quad (2.2)$$

2. Количество эквивалентов вещества X определяется делением его массы на молярную массу эквивалента:

$$n_{\text{экв}}(X) = m(X) / M_{\text{экв}}(X). \quad (2.3)$$

3. Объем моль-эквивалента газа X при н.у. равен молярному объему газа, умноженному на фактор эквивалентности:

$$V_{\text{экв}}(X) = V(X) \cdot f_{\text{экв}}(X) = 22,4 \cdot f_{\text{экв}}(X). \quad (2.4)$$



4. Молярная масса эквивалента сложного вещества равна сумме молярных масс эквивалентов составляющих это вещество атомов (ионов).

5. Молярная масса эквивалента оксида равна молярной массе эквивалента элемента плюс молярная масса эквивалента кислорода:

$$M(1/4O_2) = M(O_2) \cdot 1/4 = 8 \text{ г/моль-экв};$$

$$M(1/2CaO) = 20 + 8 = 28 \text{ г/моль-экв.}$$

6. Молярная масса эквивалента гидроксида металла равна молярной массе эквивалента металла плюс молярная масса эквивалента гидроксид-иона, например:

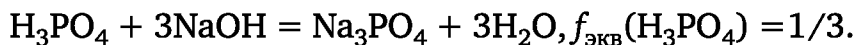
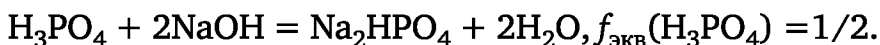
$$M[1/2Ca(OH)_2] = 20 + 17 = 37 \text{ г/моль-экв.}$$

7. Молярная масса эквивалента сульфата металла равна молярной массе эквивалента металла плюс молярная масса эквивалента  $SO_4^{2-}$ , например,

$$M(1/2CaSO_4) = 20 + 48 = 68 \text{ г/моль-экв.}$$

### **Эквивалент в кислотно-основных реакциях**

На примере взаимодействия ортофосфорной кислоты со щелочью с образованием дигидро-, гидро- и среднего фосфата рассмотрим эквивалент вещества  $H_3PO_4$ .



Эквивалент NaOH соответствует формульной единице этого вещества, так как фактор эквивалентности NaOH равен единице. В первом уравнении реакции молярное соотношение реагентов равно 1:1, следовательно, фактор эквивалентности  $H_3PO_4$  в этой реакции равен единице, а эквивалентом является формульная единица вещества  $H_3PO_4$ .

Во втором уравнении реакции молярное отношение реагентов  $H_3PO_4$  и NaOH составляет 1:2, т. е. фактор эквивалентности

$\text{H}_3\text{PO}_4$  равен  $1/2$  и ее эквивалентом является  $1/2$  часть формульной единицы вещества  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

В третьем уравнении реакции количества веществ реагентов относятся друг к другу как  $1:3$ . Следовательно, фактор эквивалентности  $\text{H}_3\text{PO}_4$  равен  $1/3$ , а ее эквивалентом является  $1/3$  часть формульной единицы вещества  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Таким образом, эквивалент вещества зависит от вида химического превращения, в котором принимает участие рассматриваемое вещество.

Следует обратить внимание на эффективность применения закона эквивалентов: стехиометрические расчеты упрощаются при использовании закона эквивалентов, в частности при проведении этих расчетов отпадает необходимость записывать полное уравнение химической реакции и учитывать стехиометрические коэффициенты. Например, на взаимодействие без остатка  $0,25$  моль-экв ортофосфата натрия потребуется равное количество моль-эквивалентов вещества хлорида кальция, т. е.  $n(1/2\text{CaCl}_2) = 0,25$  моль.

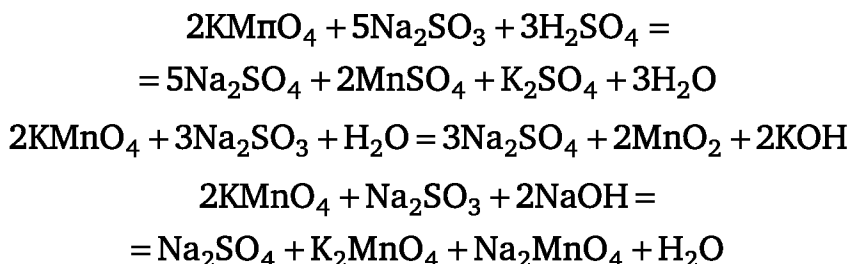
## **Эквивалент в окислительно-восстановительных реакциях**

Фактор эквивалентности соединений в окислительно-восстановительных реакциях равен

$$f_{\text{экв}}(X) = \frac{1}{n}, \quad (2.5)$$

где  $n$  — число отданных или присоединенных электронов.

Для определения фактора эквивалентности рассмотрим три уравнения реакций с участием перманганата калия:



В результате получаем следующую схему превращения  $\text{KMnO}_4$  (рис. 2.1).

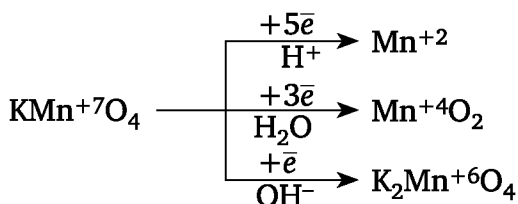
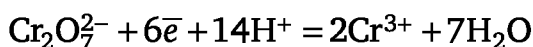


Рис. 2.1. Схема превращений  $\text{KMnO}_4$  в различных средах

Таким образом, в первой реакции  $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$ , во второй —  $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/3$ , в третьей —  $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1$ .

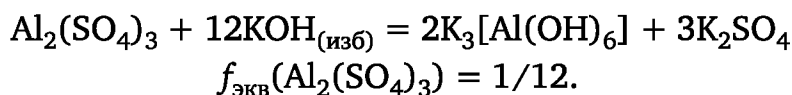
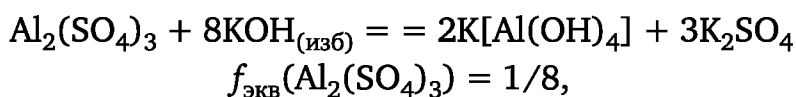
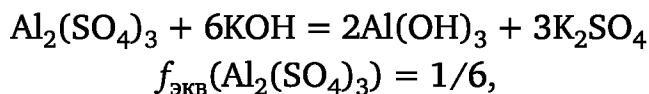
Следует подчеркнуть, что фактор эквивалентности дихромата калия, реагирующего в качестве окислителя в кислой среде, равен 1/6:



## Примеры решения задач

**Задача 1.** Определить фактор эквивалентности сульфата алюминия, который взаимодействует со щелочью.

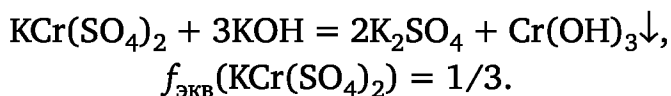
*Решение.* В данном случае возможно несколько вариантов ответа:



**Задача 2.** Определить факторы эквивалентности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$  в реакциях взаимодействия оксида железа с избытком хлороводородной кислоты и взаимодействия двойной соли  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$  со стехиометрическим количеством щелочи  $\text{KOH}$  с образованием гидроксида хрома(III).

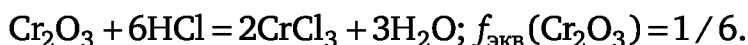
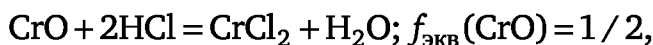
*Решение.*



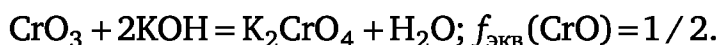


**Задача 3.** Определить факторы эквивалентности и молярные массы эквивалентов оксидов  $\text{CrO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{CrO}_3$  в кислотно-основных реакциях.

*Решение.*



$\text{CrO}_3$  — кислотный оксид. Он взаимодействует со щелочью:



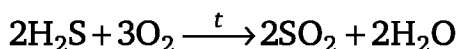
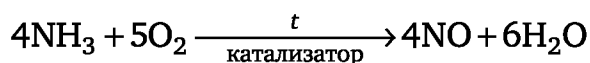
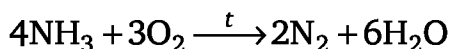
Молярные массы эквивалентов рассматриваемых оксидов равны:

$$M_{\text{экв}}(\text{CrO}) = 68(1/2) = 34 \text{ г/моль-экв},$$

$$M_{\text{экв}}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 152(1/6) = 25,3 \text{ г/моль-экв},$$

$$M_{\text{экв}}(\text{CrO}_3) = 100(1/2) = 50 \text{ г/моль-экв}.$$

**Задача 4.** Определить объем 1 моль-экв  $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$  при н.у. в реакциях:



*Решение.*

$$V_{\text{экв}}(\text{O}_2) = 22,4 \cdot 1/4 = 5,6 \text{ л}.$$

$$V_{\text{экв}}(\text{NH}_3) = 22,4 \cdot 1/3 = 7,47 \text{ л} — \text{ в первой реакции}.$$

$$V_{\text{экв}}(\text{NH}_3) = 22,4 \cdot 1/5 = 4,48 \text{ л} — \text{ во второй реакции}.$$

$$\text{В третьей реакции для сероводорода } V_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{S}) = 22,4 \cdot 1/6 = 3,73 \text{ л}.$$

**Задача 5.** 0,45 г металла вытесняют из кислоты 0,56 л (н.у.) водорода. Определить молярную массу эквивалента металла, его оксида, гидроксида и сульфата.

*Решение.*

$$n_{\text{экв}}(\text{Me}) = n_{\text{экв}}(\text{H}_2) = 0,56 : (22,4 \cdot 1/2) = 0,05 \text{ моль-экв}.$$

$$M_{\text{экв}}(\text{X}) = m(\text{Me}) / n_{\text{экв}}(\text{Me}) = 0,45 : 0,05 = 9 \text{ г/моль-экв.}$$

$$M_{\text{экв}}(\text{Me}_x\text{O}_y) = M_{\text{экв}}(\text{Me}) + M_{\text{экв}}(\text{O}_2) = 9 + 32 \cdot 1/4 = 9 + 8 = 17 \text{ г/моль-экв.}$$

$$M_{\text{экв}}(\text{Me}(\text{OH})_y) = M_{\text{экв}}(\text{Me}) + M_{\text{экв}}(\text{OH}^-) = 9 + 17 = 26 \text{ г/моль-экв.}$$

$$M_{\text{экв}}(\text{Me}_x(\text{SO}_4)_y) = M_{\text{экв}}(\text{Me}) + M_{\text{экв}}(\text{SO}_4^{2-}) = 9 + 96 \cdot 1/2 = 57 \text{ г/моль-экв.}$$

**Задача 6.** Рассчитать массу перманганата калия, необходимую для окисления 7,9 г сульфита калия в кислой и нейтральной среде.

*Решение.*

$$f_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{SO}_3) = 1/2 \text{ (в кислой и нейтральной среде).}$$

$$M_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{SO}_3) = 158 \cdot 1/2 = 79 \text{ г/моль-экв.}$$

$$n_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = n_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{SO}_3) = 7,9/79 = 0,1 \text{ моль-экв.}$$

$$\text{В кислой среде } M_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 158 \cdot 1/5 = 31,6 \text{ г/моль-экв,}$$

$$m(\text{KMnO}_4) = 0,1 \cdot 31,6 = 3,16 \text{ г.}$$

$$\text{В нейтральной среде } M_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 158 \cdot 1/3 = 52,7 \text{ г/моль-экв,}$$

$$m(\text{KMnO}_4) = 0,1 \cdot 52,7 = 5,27 \text{ г.}$$

**Задача 7.** Рассчитать молярную массу эквивалента металла, если оксид этого металла содержит 47 мас. % кислорода.

*Решение.* Выбираем для расчетов образец оксида металла массой 100 г. Тогда масса кислорода в оксиде составляет 47 г, а масса металла — 53 г.

В оксиде:  $n_{\text{экв}}(\text{металла}) = n_{\text{экв}}(\text{кислорода})$ . Следовательно:

$$m(\text{Me})/M_{\text{экв}}(\text{Me}) = m(\text{кислорода})/M_{\text{экв}}(\text{кислорода});$$

$$53/M_{\text{экв}}(\text{Me}) = 47/(32 \cdot 1/4). \text{ В результате получаем } M_{\text{экв}}(\text{Me}) = 9 \text{ г/моль-экв.}$$

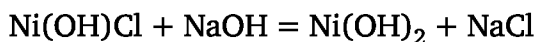
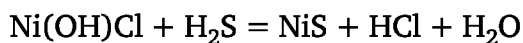
## Задачи для самостоятельного решения

**2.1.** Молярная масса эквивалента металла равна 9 г/моль. Рассчитать молярную массу эквивалента его нитрата и сульфата.

**2.2.** Молярная масса эквивалента карбоната некоторого металла составляет 74 г/моль. Определить молярные массы эквивалентов этого металла и его оксида.

**2.3.** Рассчитать объем 1 моля эквивалента сероводорода (н.у.), который окисляется до оксида серы(IV).

**2.4.** Определить молярную массу эквивалента  $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$  в реакциях:



**2.5.** При взаимодействии 4,8 г неизвестного металла и 13 г цинка с соляной кислотой выделяется одинаковый объем водорода. Вычислить молярные массы эквивалентов металла, его оксида и его хлорида.

**2.6.** Рассчитать молярные массы эквивалентов металла и его оксида, если хлорид этого металла содержит 79,7 мас. % хлора, а молярная масса эквивалента хлора равна 35,5 г/моль.

**2.7.** Какой объем 0,6 М раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  пойдет на окисление 150 мл 2 н раствора  $\text{FeSO}_4$  в реакции:



**2.8.** Определить объем хлора (н. у.), необходимый для окисления 100 мл 0,5 н раствора  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ .

### 3. РАСТВОРЫ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Существуют различные способы выражения концентрации растворов.

**Массовая доля**  $\omega$  компонента раствора определяется как отношение массы данного компонента  $X$ , содержащегося в данной массе раствора, к массе всего раствора  $m$ . Массовая доля — безразмерная величина, ее выражают в долях от единицы:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m} \quad (0 < \omega < 1). \quad (3.1)$$

**Массовый процент** представляет собой массовую долю, умноженную на 100:

$$\omega(X), \% = \frac{m(X)}{m} \cdot 100 \quad (0\% < \omega < 100\%), \quad (3.2)$$

где  $\omega(X)$  — массовая доля компонента раствора  $X$ ;  $m(X)$  — масса компонента раствора  $X$ ;  $m$  — общая масса раствора.

**Мольная доля**  $N$  компонента раствора равна отношению количества вещества данного компонента  $X$  к суммарному количеству вещества всех компонентов в растворе.

Для бинарного раствора, состоящего из растворенного вещества и растворителя (например,  $H_2O$ ), мольная доля растворенного вещества равна

$$N(X) = \frac{n(X)}{n(X) + n(H_2O)}. \quad (3.3)$$

**Мольный процент** представляет мольную долю, умноженную на 100:

$$N(X), \% = N(X) \cdot 100. \quad (3.4)$$

**Объемная доля**  $\varphi$  компонента раствора определяется как отношение объема данного компонента  $X$  к общему объему

раствора  $V$ . Объемная доля — безразмерная величина, ее выражают в долях от единицы:

$$\varphi(X) = \frac{V(X)}{V} \quad (0 < \varphi < 1). \quad (3.5)$$

**Объемный процент** представляет собой объемную долю, умноженную на 100.

**Молярность**  $c_M$  определяется как отношение количества растворенного вещества  $X$  к объему раствора  $V$ :

$$c_M(X) = \frac{n(X)}{V}. \quad (3.6)$$

Основной единицей молярности является моль/л. Пример записи молярной концентрации:  $c_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,8$  моль/л или 0,8 М.

**Нормальность**  $c_N$  определяется как отношение количества эквивалентов растворенного вещества  $X$  к объему раствора  $V$ :

$$c_N = \frac{n_{\text{экв}}(X)}{V}. \quad (3.7)$$

Основной единицей нормальности является моль-экв/л. Пример записи нормальной концентрации:  $c_N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,8$  моль-экв/л или 0,8 н.

**Титр**  $T$  показывает, сколько граммов растворенного вещества  $X$  содержится в 1 мл или в 1 см<sup>3</sup> раствора:

$$T = \frac{m(X)}{V}, \quad (3.8)$$

где  $m(X)$  — масса растворенного вещества  $X$ ,  $V$  — объем раствора в мл.

**Моляльность** раствора  $m$  показывает количество растворенного вещества  $X$  в 1 кг растворителя:

$$m = \frac{n(X)}{m_0}, \quad (3.9)$$

где  $n(X)$  — число моль растворенного вещества  $X$ ,  $m_0$  — масса растворителя в кг.

**Мольное (массовое и объемное) отношение** — это отношение количеств (масс и объемов соответственно) компонентов в растворе.



Необходимо иметь в виду, что нормальность  $c_n$  всегда больше или равна молярности  $c_M$ . Связь между ними описывается выражением:

$$c_M = c_n \cdot f(X). \quad (3.10)$$

Для получения навыков пересчета молярности в нормальность и наоборот рассмотрим табл. 3.1. В этой таблице приведены значения молярности  $c_M$ , которые необходимо пересчитать в нормальность  $c_n$ , и величины нормальности  $c_n$ , которые следует пересчитать в молярность  $c_M$ .

Пересчет осуществляем по уравнению (3.10). При этом нормальность раствора находим по уравнению

$$c_n = c_M / f(X). \quad (3.11)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.1

**К определению молярности и нормальности растворов**

Тип химического превращения	$c_M$	$c_n$	$c_n$	$c_M$
Реакции обмена	0,2 М $\text{Na}_2\text{SO}_4$	?	6 н $\text{FeCl}_3$	?
	1,5 М $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	?	0,1 н $\text{Ba}(\text{OH})_2$	?
Реакции окисления-восстановления	0,05 М $\text{KMnO}_4$ в кислой среде	?	0,03 М $\text{KMnO}_4$ в нейтральной среде	?

Таблица 3.2

**Значения молярности и нормальности растворов**

Тип химического превращения	$c_M$	$c_n$	$c_n$	$c_M$
Реакции обмена	0,2 М $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,4 н	6 н $\text{FeCl}_3$	2 М
	1,5 М $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	9 н	0,1 н $\text{Ba}(\text{OH})_2$	0,05 М
Реакции окисления-восстановления	0,05 М $\text{KMnO}_4$ в кислой среде	0,25 н	0,03 М $\text{KMnO}_4$ в нейтральной среде	0,01 М

Между объемами  $V$  и нормальностями  $c_n$  реагирующих веществ существует соотношение:

$$V_1 \cdot c_{n,1} = V_2 \cdot c_{n,2},$$

которое используется для практических расчетов.

## Примеры решения задач

**Задача 1.** Рассчитать молярность, нормальность, моляльность, титр, мольную долю и мольное отношение для 40 мас. % раствора серной кислоты, если плотность этого раствора равна  $1,303 \text{ г/см}^3$ .

*Решение.*

Масса 1 литра раствора  $M = 1000 \cdot 1,303 = 1303,0 \text{ г}$ .

Масса серной кислоты в этом растворе:  $m = 1303 \cdot 0,4 = 521,2 \text{ г}$ .

Молярность раствора  $c_M = 521,2 / 98 = 5,32 \text{ М}$ .

Нормальность раствора  $c_N = 5,32 / (1/2) = 10,64 \text{ н}$ .

Титр раствора  $T = 521,2 / 1000 = 0,5212 \text{ г/см}^3$ .

Моляльность  $m = 5,32 / (1,303 - 0,5212) = 6,805 \text{ моль/кг}$  воды.

Обратите внимание на то, что в концентрированных растворах моляльность  $m$  всегда больше молярности  $c_M$ . В разбавленных растворах  $m \approx c_M$ .

Масса воды в растворе:  $m = 1303,0 - 521,2 = 781,8 \text{ г}$ .

Количество вещества воды:  $n = 781,8 / 18 = 43,43 \text{ моль}$ .

Мольная доля серной кислоты:  $N = 5,32 / (5,32 + 43,43) = 0,109$ .

Мольная доля воды равна  $1 - 0,109 = 0,891$ .

Мольное отношение равно  $5,32 / 43,43 = 0,1225$ .

**Задача 2.** Определить объем 70 мас. % раствора серной кислоты ( $\rho = 1,611 \text{ г/см}^3$ ), который потребуется для приготовления 2 л 0,1 н раствора этой кислоты.

*Решение.* 2 л 0,1 н раствора серной кислоты содержат 0,2 моль-экв, т. е. 0,1 моль или 9,8 г. Масса 70 %-го раствора кислоты  $m = 9,8 / 0,7 = 14 \text{ г}$ . Объем раствора кислоты  $V = 14 / 1,611 = 8,69 \text{ мл}$ .

**Задача 3.** В 5 л воды растворили 100 л аммиака (н. у.). Рассчитать массовую долю и молярную концентрацию  $\text{NH}_3$  в полученном растворе, если его плотность равна  $0,992 \text{ г/см}^3$ .

*Решение.*

Масса 100 л аммиака (н. у.)  $m = 17400 / 22,4 = 75,9 \text{ г}$ .

Масса раствора  $m = 5000 + 75,9 = 5075,9 \text{ г}$ .

Массовая доля  $\text{NH}_3$  равна  $75,9 / 5075,9 = 0,0149$  или 1,49 %.

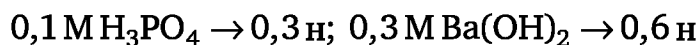
Количество вещества  $\text{NH}_3$  равно  $100 / 22,4 = 4,46 \text{ моль}$ .

Объем раствора  $V = 5,0759 / 0,992 = 5,12$  л.

Молярность раствора  $c_M = 4,46 / 5,1168 = 0,872$  моль/л.

**Задача 4.** Сколько мл 0,1 М раствора ортофосфорной кислоты потребуется для нейтрализации 10 мл 0,3 М раствора гидроксида бария?

*Решение.* Переводим молярность в нормальность:



Используя выражение (3.12), получаем:  $V(\text{Н}_3\text{РО}_4) = 10 \cdot 0,6 / 0,3 = 20$  мл.

**Задача 5.** Сколько мл 2 и 14 мас. % растворов NaCl потребуется для приготовления 150 мл 6,2 мас. % раствора хлорида натрия?

**Плотности растворов NaCl**

C, мас. %	2	6	7	14
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	2,012	1,041	1,049	1,101

*Решение.* Методом интерполяции рассчитываем плотность 6,2 мас. % раствора NaCl:

$$\begin{aligned}\rho_{6,2\%} &= \rho_{6\%} + 0,2(\rho_{7\%} - \rho_{6\%}) / (7 - 6) = \\ &= 1,0410 + 0,0016 = 1,0426 \text{ г/см}^3.\end{aligned}$$

Определяем массу раствора:  $m = 150 \cdot 1,0426 = 156,39$  г.

Находим массу NaCl в этом растворе:  $m = 156,39 \cdot 0,062 = 9,70$  г.

Для расчета объемов 2 мас. % раствора ( $V_1$ ) и 14 мас. % раствора ( $V_2$ ) составляем два уравнения с двумя неизвестными (баланс по массе раствора и по массе хлорида натрия):

$$156,39 = V_1 \cdot 1,012 + V_2 \cdot 1,101,$$

$$9,70 = V_1 \cdot 1,012 \cdot 0,02 + V_2 \cdot 1,101 \cdot 0,14.$$

Решение системы этих двух уравнений дает  $V_1 = 100,45$  мл и  $V_2 = 49,71$  мл.

## **Задачи для самостоятельного решения**

**3.1.** Рассчитайте нормальность 2 М раствора сульфата железа(III), взаимодействующего со щелочью в водном растворе.

**3.2.** Определите молярность 0,2 н раствора сульфата магния, взаимодействующего с ортофосфатом натрия в водном растворе.

**3.3.** Рассчитайте нормальность 0,02 М раствора  $\text{KMnO}_4$ , взаимодействующего с восстановителем в нейтральной среде.

**3.4.** Определите молярность 0,02 н раствора  $\text{KMnO}_4$ , взаимодействующего с восстановителем в кислой среде.

**3.5.** Рассчитать нормальность 0,2 М раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_7$ , взаимодействующего с восстановителем в кислой среде.

**3.6.** 15 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворили в 200 г 6 мас. % раствора  $\text{CuSO}_4$ . Чему равна массовая доля сульфата меди, а также молярность, моляльность и титр полученного раствора, если его плотность составляет 1,107 г/мл?

**3.7.** При выпаривании 400 мл 12 мас. % раствора  $\text{KNO}_3$  (плотность раствора 1,076 г/мл) получили 2 М раствор нитрата калия. Определить объем полученного раствора, его нормальную концентрацию и титр.

**3.8.** В 3 л воды растворили 67,2 л хлороводорода, измеренного при нормальных условиях. Плотность полученного раствора равна 1,016 г/мл. Вычислить массовую, мольную долю растворенного вещества и мольное отношение растворенного вещества и воды в приготовленном растворе.

**3.9.** Сколько граммов  $\text{NaCl}$  надо добавить к 250 г 6 мас. % раствору  $\text{NaCl}$ , чтобы приготовить 500 мл раствора хлорида натрия, содержащего 16 мас. %  $\text{NaCl}$ ? Плотность полученного раствора составляет 1,116 г/мл. Определить молярную концентрацию и титр полученного раствора.

**3.10.** Определить массу воды, в которой следует растворить 26 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  для получения 0,55 М раствора  $\text{BaCl}_2$  (плотность раствора 1,092 г/мл). Вычислить титр и моляльность полученного раствора.

## 4. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

### Степень окисления

**Степень окисления** — это условный (формальный) заряд атома в соединении, вычисленный в предположении, что оно состоит из ионов.

Для нахождения степеней окисления руководствуются следующими правилами:

- степень окисления атомов в простых веществах равна нулю;
- алгебраическая сумма степеней окисления атомов в соединении с учетом их числа равна нулю, в многоатомном ионе — заряду иона;
- степень окисления щелочных металлов всегда равна +1;
- водород в соединениях с неметаллами ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  и т. д.) проявляет степень окисления +1; в соединениях с активными металлами ( $\text{NaH}$ ,  $\text{CaH}_2$  и др.) –1;
- фтор в соединениях всегда проявляет степень окисления –1;
- степень окисления кислорода в соединениях равна –2, кроме пероксидов ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ), в которых степень окисления кислорода –1, и некоторых других веществ (надпероксидов, озонидов, фторидов кислорода).

Максимальная положительная степень окисления элементов, как правило, равна номеру группы. Исключением являются фтор, кислород, медь, серебро, золото, а также некоторые металлы VIII группы периодической системы элементов.

Максимальная отрицательная степень окисления элементов, находящихся в главных подгруппах периодической системы, равна  $8 - n$ , где  $n$  — номер группы.

В главных подгруппах сверху вниз устойчивость соединений элемента в высшей положительной степени окисления уменьшается, в побочных подгруппах — наоборот, сверху вниз воз-

растает устойчивость соединений элементов в более высоких степенях окисления.

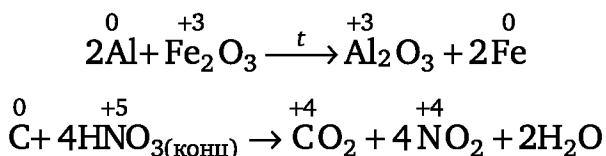
Еще более условным понятие степени окисления становится при рассмотрении ковалентных соединений. Например, для углерода в метане  $\text{CH}_4$ , метаноле  $\text{CH}_3\text{OH}$ , формальдегиде  $\text{CH}_2\text{O}$ , муравьиной кислоте  $\text{HCOOH}$  и оксида углерода(IV)  $\text{CO}_2$  степени окисления углерода составляют соответственно  $-4$ ,  $-2$ ,  $0$ ,  $+2$  и  $+4$ , в то время как валентность углерода (число связей атома) во всех этих соединениях равна четырем. В этих соединениях степень окисления не совпадает с валентностью элемента.

Вместе с тем понятие «степень окисления» широко используется при составлении окислительно-восстановительных реакций.

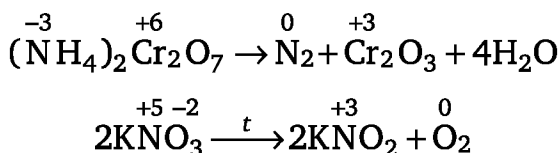
Химические реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются *окислительно-восстановительными*.

## Классификация окислительно-восстановительных реакций

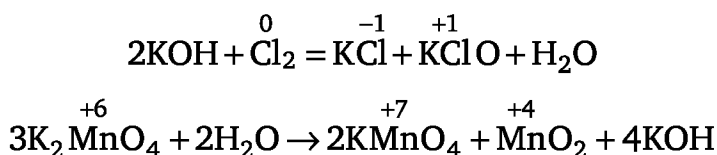
*Межмолекулярные реакции* протекают с изменением степени окисления атомов в разных молекулах. Например:



К *внутримолекулярным реакциям* относятся такие реакции, в которых окислитель и восстановитель входят в состав одной молекулы, например:



К *реакциям диспропорционирования* относятся такие реакции, в которых атом одного и того же элемента является и окислителем, и восстановителем:



Атомы, молекулы или ионы, принимающие электроны, называются **окислителями**. Типичными окислителями являются:

- простые вещества, атомы которых обладают большой электроотрицательностью (элементы VIA — VIIA групп периодической системы). Из простых веществ самый сильный окислитель — фтор. Сильными окислителями являются также хлор и кислород (при высокой температуре);

- простые катионы в высокой степени окисления:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$  и др.;

- соединения, содержащие атомы элементов в состоянии высшей положительной степени окисления. Например:  $\text{K}_2\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7$ ,  $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ ,  $\text{HN}^{+5}\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_{4(\text{конц})}$ ,  $\text{KCl}^{+5}\text{O}_3$  и др.

Окислителями, наиболее часто используемыми в лаборатории, являются  $\text{KMnO}_4$  в различных средах и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в кислой ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) среде.

**Восстановителями** являются атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны. К восстановителям относят:

- простые вещества, атомы которых обладают малой электроотрицательностью (металлы). Восстановительные свойства могут проявлять и некоторые неметаллы, например водород и углерод;

- катионы металлов в низких степенях окисления:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ;

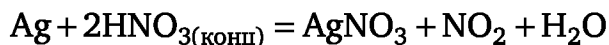
- простые анионы:  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др.

- некоторые сложные анионы, в которых центральный атом находится в низшей положительной степени окисления, например  $\text{SnO}_2^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ .

## Окислительные свойства азотной кислоты

Азотная кислота окисляет большинство элементов до их высшей степени окисления. Рассмотрим схему взаимодействия  $\text{HNO}_3$  различной концентрации с металлами различной активности (рис. 4.1).

Таким образом, при взаимодействии концентрированной  $\text{HNO}_3$  с малоактивными металлами образуется  $\text{NO}_2$ :



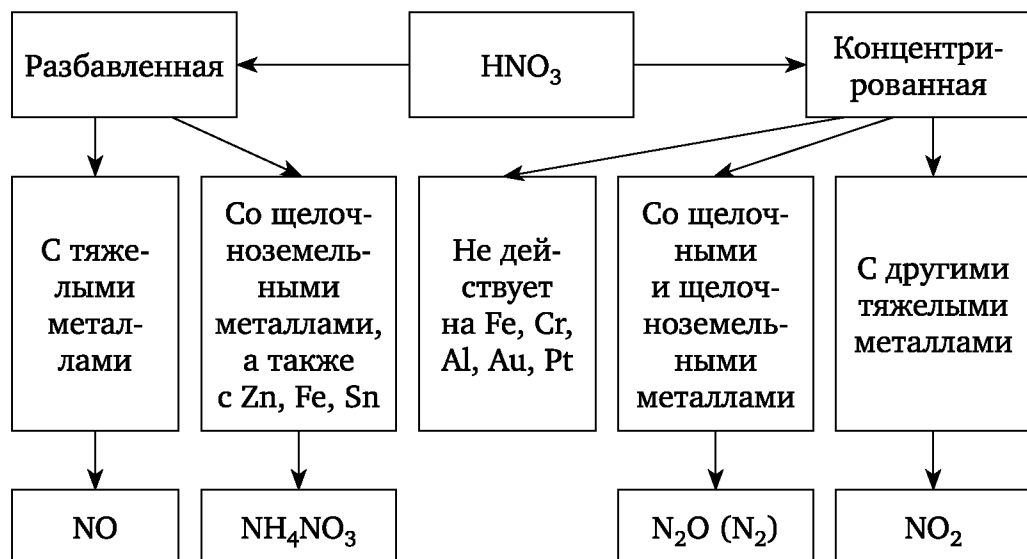
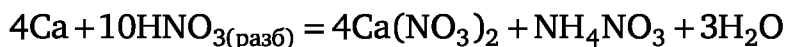


Рис. 4.1. Схема взаимодействия азотной кислоты с металлами

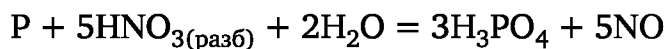
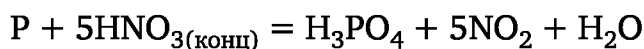
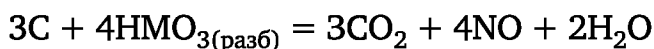
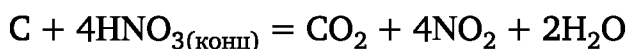
При действии разбавленной  $\text{HNO}_3$  на малоактивные металлы выделяется  $\text{NO}$ :



а в случае очень активных металлов —  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :



Реакции взаимодействия азотной кислоты с неметаллами:



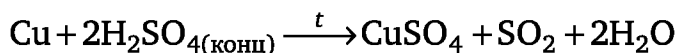
### Окислительные свойства концентрированной серной кислоты

Концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в реакциях с металлами может восстанавливаться до  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}$  или  $\text{H}_2\text{S}$ . Состав продуктов восстановления определяется активностью металла, концентрацией кислоты и температурой. При обычной температуре концен-

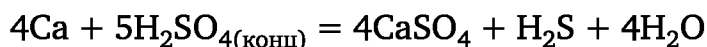
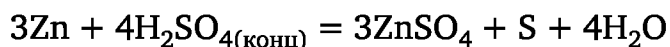


трированная серная кислота не реагирует с такими металлами, как железо, хром и алюминий (явление пассивации), а при нагревании  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не реагирует даже с золотом и платиной.

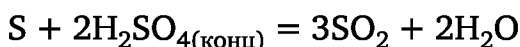
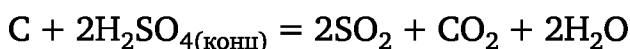
Малоактивные металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов правее водорода, восстанавливают концентрированную серную кислоту до  $\text{SO}_2$ :



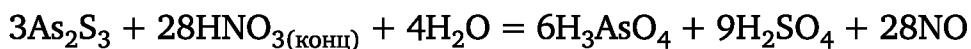
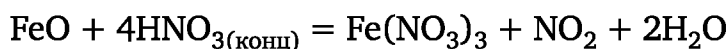
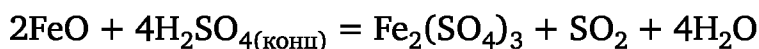
Активные металлы (Ca, Mg, Zn и др.) восстанавливают концентрированную серную кислоту до свободной серы или сероводорода:



Взаимодействие серной кислоты с неметаллами происходит следующим образом:



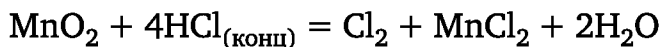
Концентрированные серная и азотная кислоты окисляют соединения, содержащие катионы элементов в низших степенях окисления и простые анионы-восстановители:



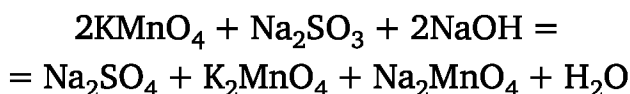
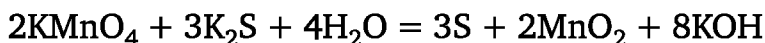
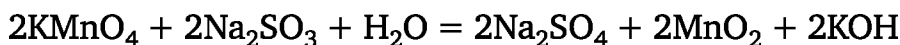
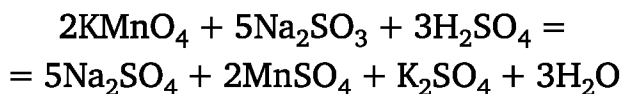
### **Окислительные свойства соединений марганца и хрома**

Сильными окислителями являются соединения  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

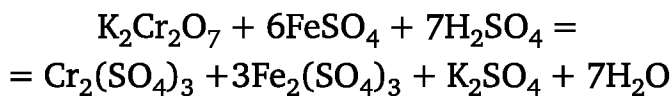
Оксид марганца  $\text{MnO}_2$  используется в лаборатории для получения хлора из хлороводородной кислоты:



Продукты восстановления  $\text{KMnO}_4$  зависят от pH среды, в которой протекают реакции:



Дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в кислой среде ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) восстанавливается до  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ :



Наиболее распространенные лабораторные восстановители: сульфиды, сульфиты, иодиды, магний, алюминий и др.

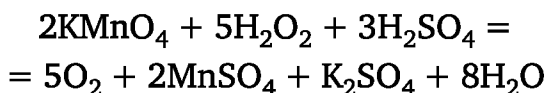
## **Поведение нитритов и пероксида водорода в окислительно-восстановительных реакциях**

Пероксид водорода и нитриты могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

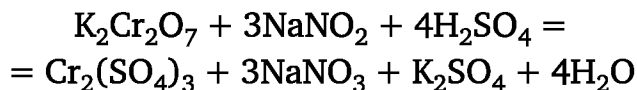
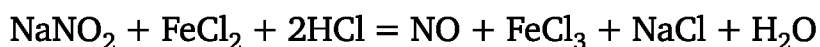
При взаимодействии с восстановителями пероксид водорода проявляет окислительные свойства:



Однако при взаимодействии с сильными окислителями пероксид водорода выступает как восстановитель:



Приведем также уравнения реакций, иллюстрирующие окислительно-восстановительную двойственность  $\text{NaNO}_2$ :



## Примеры решения задач

**Задача 1.** Определить, в каких из представленных ниже соединений углерод проявляет высшую положительную степень окисления:

- 1)  $\text{CCl}_4$ ;
- 2)  $\text{CH}_4$ ;
- 3)  $\text{CO}_2$ ;
- 4)  $\text{HCOH}$ ;
- 5)  $\text{HCOOH}$ .

*Ответ:* 1, 3. Степень окисления +4 углерод проявляет в соединениях с хлором и с кислородом; в метане его степень окисления равна -4, в формальдегиде она равна нулю, а в муравьиной кислоте +2.

**Задача 2.** Установить соответствие между исходными веществами и продуктами реакций.

Исходные вещества		Продукты реакции	
1	$\text{Fe} + \text{Cl}_2 \rightarrow$	А	$\text{FeCl}_2 + \text{H}_2$
2	$\text{Fe} + \text{HCl} \rightarrow$	Б	$\text{FeCl}_3 + \text{H}_2$
3	$\text{Cu} + \text{HNO}_3(\text{разб}) \rightarrow$	В	$\text{FeCl}_3$
4	$\text{Cu} + \text{HNO}_3(\text{конц}) \rightarrow$	Г	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2$
		Д	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
		Е	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

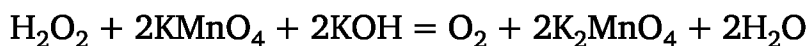
*Ответ:*

1	2	3	4
В	А	Д	Е

Железо окисляется хлором до хлорида железа(III), в то время как при растворении в хлороводородной кислоте получается  $\text{FeCl}_2$  и водород; при растворении меди в разбавленной азотной кислоте выделяется  $\text{NO}$ , а в концентрированной —  $\text{NO}_2$ .

**Задача 3.** Вычислить объем 0,15 н раствора  $\text{KMnO}_4$ , который необходим для окисления в щелочной среде 60 мл 0,2 М раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

*Решение:*



В данной реакции  $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1, f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 1/2$ .

По закону эквивалентов

$$n_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = n_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{O}_2) \\ \text{или } V(\text{KMnO}_4) \cdot c_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) = V(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{O}_2),$$

откуда находим:

$$V(\text{KMnO}_4) = V(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{O}_2) / c_{\text{н}}(\text{KMnO}_4).$$

Связь между молярностью и нормальностью растворов описывается выражением:

$$c_{\text{М}} = c_{\text{н}} f(X).$$

Следовательно,  $c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,2 / 0,5 = 0,4$  н.

Объем раствора перманганата калия  $V(\text{KMnO}_4) = 60 \cdot 0,4 / 0,15 = 160$  мл.

**Задача 4.** Определить массу  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , необходимого для окисления 0,3 л 0,1 н раствора  $\text{KNO}_2$  в кислой среде.

*Решение.* По закону эквивалентов:

$$n_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n_{\text{экв}}(\text{KNO}_2) = 0,3 \cdot 0,1 = 0,03 \text{ моль-экв.}$$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7).$$

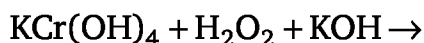
$$M_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot f_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7).$$

Поскольку в кислой среде ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  восстанавливается до иона  $\text{Cr}^{3+}$ , то  $f_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6$ .

Следовательно,  $M_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294 \cdot (1/6) = 49$  г/моль-экв.

Масса дихромата калия  $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,03 \cdot 49 = 1,47$  г.

**Задача 5.** Определить титр и нормальную концентрацию 0,6 М раствора  $\text{KCr}(\text{OH})_4$ , используемого в реакции:



**Решение.** Хроматы получают окислением соединений  $\text{Cr}^{3+}$  в щелочных растворах хлором и бромом,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и другими окислителями:



Связь между молярностью и нормальностью растворов описывается выражением:

$$c_{\text{M}} = c_{\text{H}} f(\text{X}).$$

Поскольку в данной реакции  $f_{\text{экв}}(\text{KCr}(\text{OH})_4) = 1/3$ , то

$$c_{\text{H}}(\text{KCr}(\text{OH})_4) = 0,6 : (1 / 3) = 1,8 \text{ н.}$$

Титр раствора  $\text{KCr}(\text{OH})_4$  можно вычислить по формуле

$$\begin{aligned} T(\text{KCr}(\text{OH})_4) &= \frac{c_{\text{M}}(\text{KCr}(\text{OH})_4) \cdot M(\text{KCr}(\text{OH})_4)}{1000} = \\ &= \frac{c_{\text{H}}(\text{KCr}(\text{OH})_4) \cdot M_{\text{экв}}(\text{KCr}(\text{OH})_4)}{1000}. \end{aligned}$$

В результате получаем:

$$T(\text{KCr}(\text{OH})_4) = 0,6 \cdot 159 / 1000 = 0,0954 \text{ г/мл.}$$

## Задачи для самостоятельного решения

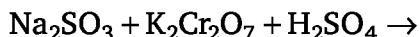
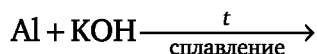
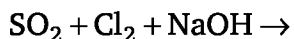
**4.1.** Восстановительные свойства в водных растворах не проявляют:

- 1) пероксид водорода;
- 2) нитрит калия;
- 3) нитрат калия;
- 4) сульфит калия;
- 5) сульфид калия;
- 6) сульфат калия;
- 7) азотная кислота.

**4.2.** Установить соответствие между исходными веществами и продуктами окислительно-восстановительных реакций.

Исходные вещества		Продукты реакции	
1	$\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (разб)} \rightarrow$	А	$\text{CuSO}_4 + \text{H}_2$
2	$\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц)} \rightarrow$	Б	$\text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3	$\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (разб)} \rightarrow$	В	$\text{FeSO}_4 + \text{H}_2$
4	$\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц)} \xrightarrow{t}$	Г	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
		Д	реакция не идет

**4.3.** Написать уравнения окислительно-восстановительных реакций:



**4.4.** Сколько граммов  $\text{H}_2\text{O}_2$  следует взять для окисления 25 г  $\text{CrCl}_3$ , если реакцию проводить в щелочной среде ( $\text{KOH}$ )? Определить объем 0,5 н раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в котором содержится найденное количество вещества  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**4.5.** Определить объем арсина при н.у., который образуется при восстановлении 300 см<sup>3</sup> 0,4 н раствора  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  цинком в кислой среде ( $\text{HCl}$ ).

**4.6.** Какую массу сульфида аммония можно окислить в кислой среде ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) с помощью 50 мл 0,2 М раствора  $\text{KMnO}_4$ ?

## 5. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

### Общая характеристика квантовых чисел

**Главное квантовое число  $n$**  характеризует энергию электрона в атоме и размер электронной орбитали. Оно соответствует также номеру электронного слоя, на котором находится электрон. Совокупность электронов в атоме с одинаковым значением главного квантового числа  $n$  называют *электронным слоем (энергетическим уровнем)*,  $n$  принимает значения 1, 2, 3, ...,  $\infty$ . Энергетические уровни обозначают прописными латинскими буквами:

Значение $n$	1	2	3	4	5	6
Обозначение слоя	K	L	M	N	O	P

Различия в энергиях электронов, принадлежащих к различным подуровням данного энергетического уровня, отражает **побочное (орбитальное) квантовое число  $l$** . Электроны в атоме с одинаковыми значениями  $n$  и  $l$  составляют *энергетический подуровень (электронную оболочку)*. Максимальное число электронов в оболочке  $N_l$ :

$$N_l = 2(2l + 1). \quad (5.1)$$

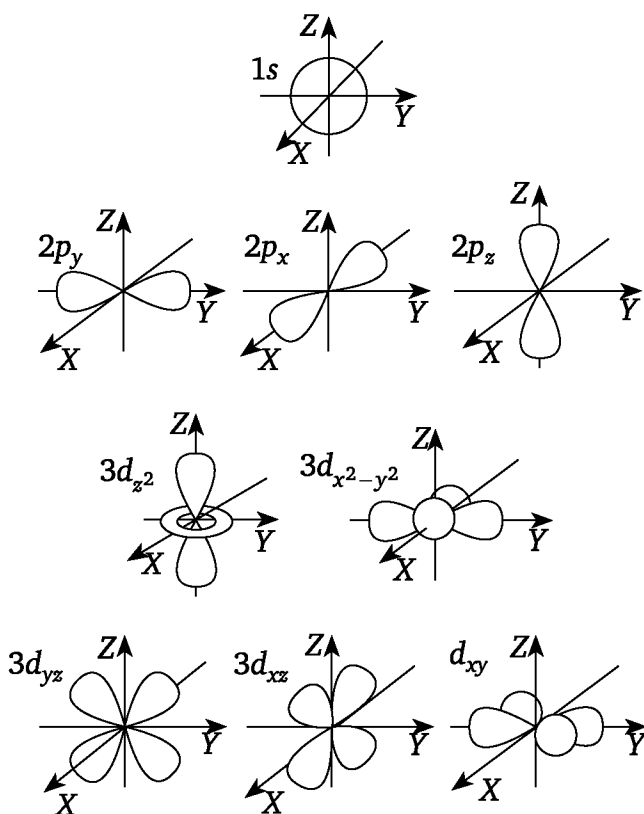
Побочное квантовое число принимает целые значения 0, 1, ... ( $n - 1$ ). Обычно  $l$  обозначается не цифрами, а буквами:

Значение $l$	0	1	2	3	4
Обозначение орбитали	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$

**Орбиталь** — пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона.

Побочное (орбитальное) квантовое число  $l$  характеризует различное энергетическое состояние электронов на данном уровне, форму орбитали, орбитальный момент импульса электрона.

Таким образом, электрон, обладая свойствами частицы и волны, движется вокруг ядра, образуя электронное облако, форма которого зависит от значения  $l$ . Так, если  $l = 0$ , ( $s$ -орбиталь), то электронное облако имеет сферическую симметрию. При  $l = 1$  ( $p$ -орбиталь) электронное облако имеет форму гантели,  $d$ -орбитали имеют различную форму:  $d_{z^2}$  — гантель, расположенная по оси  $Z$  с тором в плоскости  $X—Y$ ,  $d_{x^2-y^2}$  — две гантели, расположенные по осям  $X$  и  $Y$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{xy}$  — две гантели, расположенные под  $45^\circ$  к соответствующим осям (рис. 5.1).



**Рис. 5.1. Формы электронных облаков для различных состояний электронов в атомах**

**Магнитное квантовое число  $m_l$**  характеризует ориентацию  $p$ -орбиталей в пространстве, форму  $d$ -орбиталей, а также определяет величину проекции орбитального момента импульса на ось  $Z$ .  $m_l$  принимает значения от  $+l$  до  $-l$ , включая 0. Общее число значений  $m_l$  равно числу орбиталей в данной электронной оболочке.

**Магнитное спиновое квантовое число  $m_s$**  характеризует проекцию собственного момента импульса электрона на ось  $Z$



и принимает значения  $+1/2$  и  $-1/2$  в единицах  $\hbar/2\pi$  ( $\hbar$  — постоянная Планка).

## Принцип (запрет) Паули

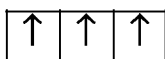
*В атоме не может быть двух электронов со всеми четырьмя одинаковыми квантовыми числами.* Принцип Паули определяет максимальное число электронов  $N_n$ , на электронном слое с номером  $n$ .

$$N_n = 2n^2. \quad (5.2)$$

На первом электронном слое может находиться не более двух электронов, на втором — 8, на третьем — 18 и т. д.

## Правило Хунда

*Заполнение энергетических уровней происходит таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным.* Например, три  $p$ -электрона на орбиталях  $p$ -оболочки располагаются следующим образом:



Таким образом, каждый электрон занимает одну  $p$ -орбиталь.

## Примеры решения задач

**Задача 1.** Охарактеризовать квантовыми числами электроны атома углерода в невозбужденном состоянии. Ответ представить в виде таблицы.

*Решение.* Электронная формула атома углерода:  $1s^2 2s^2 2p^2$ . В первом слое атома углерода находятся два  $s$ -электрона с антипараллельными спинами, для которых  $n = 1$ . Для двух  $s$ -электронов второго слоя  $n = 2$ . Спины двух  $p$ -электронов второго слоя параллельны; для них  $m_s = +1/2$ .

Номер электрона	$n$	$l$	$m_l$	$m_s$
1	1	0	0	$+1/2$
2	1	0	0	$-1/2$

Номер электрона	$n$	$l$	$m_l$	$m_s$
3	2	0	0	$+1/2$
4	2	0	0	$-1/2$
5	2	1	1	$+1/2$
6	2	1	0	$+1/2$

**Задача 2.** Охарактеризовать квантовыми числами внешние электроны атома кислорода в основном состоянии. Ответ представить в виде таблицы.

*Решение.* Электронная формула атома кислорода:  $1s^2 2s^2 2p^4$ . Во внешнем слое у этого атома находятся 6 электронов  $2s^2 2p^4$ . Значения их квантовых чисел приведены в таблице.

Номер электрона	$n$	$l$	$m_l$	$m_s$
1	2	0	0	$+1/2$
2	2	0	0	$-1/2$
3	2	1	0	$+1/2$
4	2	1	0	$-1/2$
5	2	1	1	$+1/2$
6	2	1	$-1$	$+1/2$

**Задача 3.** Охарактеризовать квантовыми числами пять электронов, находящихся в состоянии  $4d$ . Ответ представить в виде таблицы.

*Решение.* Согласно правилу Хунда электроны в квантовых ячейках располагаются следующим образом:

↑	↑	↑	↑	↑
---	---	---	---	---

Значения главного, побочного и спинового квантовых чисел у электронов одинаковы и равны  $n = 4$ ,  $l = 2$ ,  $m_s = +1/2$ . Рассматриваемые электроны отличаются значениями квантовых чисел  $m_l$ .

Номер электрона	$n$	$l$	$m_l$	$m_s$
1	4	2	2	$+1/2$
2	4	2	1	$+1/2$

Номер электрона	$n$	$l$	$m_l$	$m_s$
3	4	2	0	$+1/2$
4	4	2	$-1$	$+1/2$
5	4	2	$-2$	$+1/2$

**Задача 4.** Рассчитать максимальное число электронов в электронном слое с  $n = 4$ .

*Решение.* Максимальное число электронов, обладающих данным значением главного квантового числа, рассчитываем по формуле (5.2). Следовательно, в третьем энергетическом уровне может быть не более 32 электронов.

**Задача 5.** Рассчитать максимальное число электронов в электронной оболочке с  $Z = 3$ .

*Решение.*

Максимальное число электронов в оболочке определяется выражением (5.1). Таким образом, максимальное число электронов в электронной оболочке с  $Z = 3$  равно 14.

## Задачи для самостоятельного решения

**5.1.** Охарактеризовать квантовыми числами электроны атома бора в основном состоянии. Ответ представить в виде таблицы.

**5.2.** Охарактеризовать квантовыми числами  $d$ -электроны атома железа в основном состоянии. Ответ представить в виде таблицы.

**5.3.** Каковы возможные значения магнитного квантового числа  $m_l$ , если орбитальное квантовое число  $l = 3$ ?

**5.4.** Охарактеризовать квантовыми числами находящиеся во втором электронном слое электроны:

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
----------------------	----------------------	----------------------	------------

Ответ представить в виде таблицы.

**5.5.** Охарактеризовать квантовыми числами следующее состояние  $4f$  электронов:

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
----------------------	----------------------	------------	------------	------------	------------	------------

Ответ представить в виде таблицы.

## 6. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И СТРОЕНИЕ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ

Современная формулировка *Периодического закона*: свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов (порядкового номера).

*Периодическими* свойствами являются, например, радиус атома, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность атома, а также некоторые физические свойства элементов и соединений (температуры плавления и кипения, электропроводность и т. д.).

Выражением Периодического закона является *периодическая система элементов*.

Наиболее распространен вариант короткой формы периодической системы, в котором элементы разделены на 7 периодов и 8 групп.

В настоящее время получены ядра атомов элементов до номера 118. Название элемента с порядковым номером 104 — резерфордий (Rf), 105 — дубний (Db), 106 — сиборгий (Sg), 107 — борий (Bh), 108 — хассий (Hs), 109 — мейтнерий (Mt), 110 — дармштáдтий (Ds), 111 — рентгений (Rg), 112 — коперниций (Cn), 113 — нихоний (Nh), 114 — флеровий (Fl), 115 — московий (Mc), 116 — ливерморий (Lv), 117 — теннессин (Ts), 118 — оганессон (Og).

Периоды 1, 2, 3, 4, 5, 6 содержат соответственно 2, 8, 8, 18, 18, 32 элемента. Седьмой период не завершен. Периоды 1, 2 и 3 называют *малыми*, остальные — *большими*.

В периодах слева направо постепенно ослабевают металлические и усиливаются неметаллические свойства, поскольку с ростом положительного заряда ядер атомов возрастает число электронов на внешнем электронном слое и наблюдается уменьшение радиусов атомов.

В нижней части таблицы помещаются 14 лантаноидов и 14 актиноидов. В последнее время лантан и актиний стали причислять соответственно к лантаноидам и актиноидам.

Группы делятся на подгруппы — *главные*, или подгруппы А, и *побочные*, или подгруппы Б. Подгруппа VIIIБ — особая, она содержит *триады* элементов, составляющих семейства железа (Fe, Co, Ni) и платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Сверху вниз в главных подгруппах усиливаются металлические свойства и ослабевают неметаллические.

Номер группы, как правило, указывает на число электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей. В этом состоит физический смысл номера группы. У элементов побочных подгрупп валентными являются электроны не только внешних, но и предпоследних слоев. Это является основным различием в свойствах элементов главных и побочных подгрупп.

## Периодическая система и электронные формулы атомов

Для предсказания и объяснения свойств элементов необходимо уметь записывать электронную формулу атома.

В атоме, находящемся в *основном состоянии*, каждый электрон занимает свободную орбиталь с наиболее низкой энергией. Энергетическое состояние определяется, прежде всего, температурой. Температура на поверхности нашей планеты такова, что атомы находятся в основном состоянии. При высоких температурах основными уже будут другие состояния атомов, которые называются *возбужденными*.

Последовательность расположения энергетических уровней в порядке возрастания энергии известна из результатов решения уравнения Шредингера:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx \\ \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p.$$

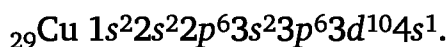
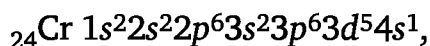
Рассмотрим электронные конфигурации атомов некоторых элементов четвертого периода (рис. 6.1).

Следует отметить существование некоторых особенностей в электронном строении атомов элементов четвертого периода: у атомов Cr и Cu на 4s-оболочке находятся не два электрона, а один, т. е. происходит «провал» внешнего s-электрона на предшествующую d-оболочку.

	1s	2s	2p			3s	3p			6d					4s
<sup>19</sup> K	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						↑
<sup>20</sup> Ca	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						↑↓
<sup>21</sup> Sc	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑					↑↓
<sup>22</sup> Ti	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑				↑↓
<sup>23</sup> V	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑			↑↓

**Рис. 6.1. Распределение электронов по орбиталям некоторых элементов четвертого периода**

Электронные формулы атомов <sup>24</sup>Cr и <sup>29</sup>Cu можно представить следующим образом:



Физическая причина «нарушения» порядка заполнения связана с разной проникающей способностью электронов во внутренние слои, а также особой устойчивостью электронных конфигураций  $d^5$  и  $d^{10}$ ,  $f^7$  и  $f^{14}$ .

**Все элементы подразделяются на четыре типа.**

1. У атомов *s*-элементов заполняются *s*-оболочки внешнего слоя *ns*. Это первые два элемента каждого периода.

2. У атомов *p*-элементов электронами заполняются *p*-оболочки внешнего уровня *np*. К ним относятся последние 6 элементов каждого периода (кроме первого и седьмого).

3. У *d*-элементов заполняется электронами *d*-подуровень второго снаружи уровня  $(n - 1)d$ . Это элементы вставных декад больших периодов, расположенных между *s*- и *p*-элементами.

4. У *f*-элементов заполняется электронами *f*-подуровень третьего снаружи уровня  $(n - 2)f$ . Это лантаноиды и актиноиды.

## **Изменение кислотно-основных свойств соединений элементов по группам и периодам периодической системы (схема Косселя)**

Для объяснения характера изменения кислотно-основных свойств соединений элементов Коссель (Германия, 1923 г.) предложил использовать простую схему, основанную на пред-

положении о том, что в молекулах существует чисто ионная связь и между ионами имеет место кулоновское взаимодействие. Схема Косселя описывает кислотно-основные свойства соединений, содержащих связи Э–Н и Э–О–Н, в зависимости от заряда ядра и радиуса образующего их элемента.

Схема Косселя для двух гидроксидов металлов (для молекул  $\text{LiOH}$  и  $\text{KOH}$ ) показана на рис. 6.2. Как видно из представленной схемы, радиус иона  $\text{Li}^+$  меньше радиуса иона  $\text{K}^+$ , и  $\text{OH}^-$ -группа связана прочнее с ионом лития, чем с ионом калия. В результате  $\text{KOH}$  будет легче диссоциировать в растворе и основные свойства гидроксида калия будут выражены сильнее.

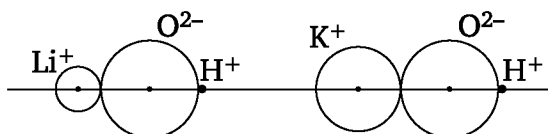


Рис. 6.2. Схема Косселя для молекул  $\text{LiOH}$  и  $\text{KOH}$

Аналогичным образом можно проанализировать схему Косселя для двух оснований,  $\text{CuOH}$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Поскольку радиус иона  $\text{Cu}^{2+}$  меньше, а заряд — больше, чем у иона  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{OH}^-$ -группу будет прочнее удерживать ион  $\text{Cu}^{2+}$ . В результате основание  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  будет более слабым, чем  $\text{CuOH}$ .

Таким образом, сила оснований возрастает при увеличении радиуса катиона и уменьшении его положительного заряда.

Схема Косселя для двух молекул бескислородных кислот,  $\text{HCl}$  и  $\text{HI}$  показана на рис. 6.3.

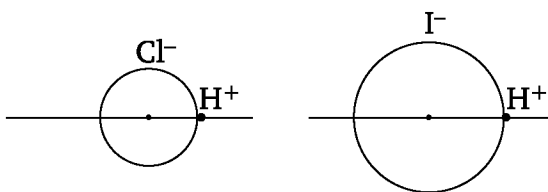


Рис. 6.3. Схема Косселя для молекул  $\text{HCl}$  и  $\text{HI}$

Поскольку радиус хлорид-иона меньше, чем иодид-иона, ион  $\text{H}^+$  прочнее связан с анионом в молекуле хлороводородной кислоты, которая будет слабее, чем иодоводородная кислота. Таким образом, сила бескислородных кислот возрастает с увеличением радиуса отрицательного иона.

Сила кислородсодержащих кислот изменяется противоположным образом. Она увеличивается с уменьшением радиуса иона

и с увеличением его положительного заряда. На рис. 6.4 представлена схема Коссея для двух кислот,  $\text{HClO}$  и  $\text{HClO}_4$ .

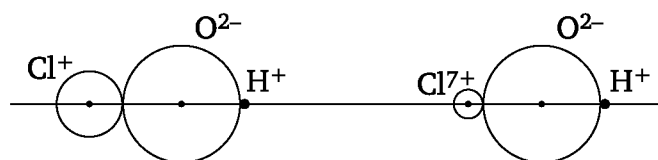


Рис. 6.4. Схема Коссея для молекул  $\text{HClO}$  и  $\text{HClO}_4$

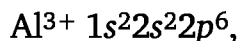
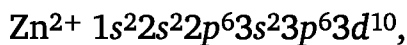
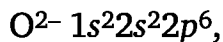
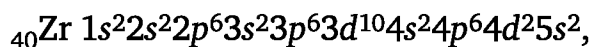
Ион  $\text{Cl}^{7+}$  прочно связан с ионом кислорода, поэтому протон легче будет отщепляться в молекуле  $\text{HClO}_4$ . В то же время связь иона  $\text{Cl}^+$  с ионом  $\text{O}^{2-}$  менее прочная, и в молекуле  $\text{HClO}$  протон будет сильнее удерживаться анионом  $\text{O}^{2-}$ . В результате  $\text{HClO}_4$  является более сильной кислотой, чем  $\text{HClO}$ .

Таким образом, увеличение степени окисления элемента и уменьшение радиуса иона элемента усиливают кислотный характер вещества. Наоборот, уменьшение степени окисления и увеличение радиуса иона усиливают основные свойства веществ.

## Примеры решения задач

**Задача 1.** Составить электронные формулы атома циркония и ионов  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Определить, к какому типу элементов относятся атомы  $\text{Zr}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ .

*Решение.*



$\text{Zr}$  —  $d$ -элемент,  $\text{O}$  —  $p$ -элемент,  $\text{Zn}$  —  $d$ -элемент,  $\text{Al}$  —  $p$ -элемент.

**Задача 2.** Расположить атомы элементов в порядке увеличения их энергии ионизации:  $\text{K}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Ca}$ . Ответ обосновать.

*Решение.* Энергия ионизации — энергия, необходимая для отрыва электрона от атома, находящегося в основном состоя-



нии. В периоде слева направо энергия ионизации возрастает с увеличением заряда ядра, в главных подгруппах сверху вниз она уменьшается, так как увеличивается расстояние от электрона до ядра.

Таким образом, величина энергии ионизации атомов этих элементов увеличивается в ряду K, Ca, Mg, Be.

**Задача 3.** Расположить атомы и ионы в порядке возрастания их радиусов:  $\text{Ca}^{2+}$ , Ar,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{S}^{2-}$ . Ответ обосновать.

*Решение.* Для ионов, содержащих одинаковое число электронов (изоэлектронных ионов), радиус иона будет увеличиваться с уменьшением положительного и возрастанием отрицательного его заряда. Следовательно, радиус возрастает в ряду  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , Ar,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ .

**Задача 4.** Определите, как меняются радиусы ионов и атомов в рядах  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и Na, Mg, Al, Si, P, S.

*Решение.* В ряду  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  радиус ионов увеличивается, так как возрастает число электронных слоев у ионов одинакового знака со сходным электронным строением.

В ряду Na, Mg, Al, Si, P, S радиус атомов уменьшается, так как при одинаковом числе электронных слоев в атомах увеличивается заряд ядра, а значит и притяжение ядром электронов.

**Задача 5.** Сравнить силу кислот  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  и оснований  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

*Решение.* Согласно схеме Коссея  $\text{H}_2\text{SO}_3$  более сильная кислота, чем  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , так как радиус иона  $\text{Se}^{4+}$  больше радиуса иона  $\text{S}^{4+}$ , значит, связь  $\text{S}^{4+}-\text{O}^{2-}$  является более прочной, чем связь  $\text{Se}^{4+}-\text{O}^{2-}$ .

Согласно схеме Коссея  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  более сильное основание, поскольку радиус иона  $\text{Fe}^{2+}$  больше, чем иона  $\text{Fe}^{3+}$ . К тому же заряд иона  $\text{Fe}^{3+}$  больше, чем у иона  $\text{Fe}^{2+}$ . В результате связь  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$  является более прочной, чем  $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}$  и ион  $\text{OH}^-$  легче отщепляется в молекуле  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

## Задачи для самостоятельного решения

**6.1.** Составить электронные формулы элементов с зарядом ядра +19, +47, +33 и находящихся в основном состоянии. Указать, к какому типу элементов они относятся. Какие степени окисления характерны для элемента с зарядом ядра +33?

**6.2.** Составить электронные формулы ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .

**6.3.** Расположить атомы элементов:

а) в порядке увеличения их энергии ионизации: Ca; Be; K; Mg;

б) в порядке уменьшения их энергии ионизации: Si; Al; P; N.

**6.4.** Определить, как меняются радиусы ионов и атомов в рядах:

а)  $\text{F}^-$ , Ne,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ; б) Be, Mg, Ca, Sr, Ba; в)  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ .

**6.5.** Из представленных пар соединений определить более сильное основание, более сильную кислоту:

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;

$\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ;

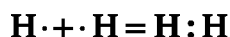
$\text{HClO}$ ,  $\text{HBrO}$ ;

$\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_3$ .

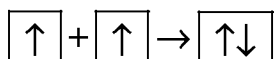
# 7. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ. ГИБРИДИЗАЦИЯ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ЭЛЕКТРОНОВ

## Основные положения метода валентных связей

1. Ковалентную химическую связь образуют два электрона с противоположными спинами, принадлежащие двум атомам. Например, при сближении двух атомов водорода происходит частичное перекрывание их электронных орбиталей и образуется общая пара электронов

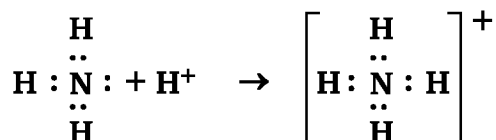


или



Ковалентная связь может быть образована и по донорно-акцепторному механизму. Механизм образования ковалентной связи за счет электронной пары одного атома (донора) и другого атома (акцептора), предоставляющего для этой пары свободную орбиталь, называется донорно-акцепторным.

Рассмотрим в качестве примера механизм образования иона аммония  $\text{NH}_4^+$ . В молекуле  $\text{NH}_3$  три поделенные электронные пары образуют три связи N–H, четвертая пара внешних электронов является неподеленной, она может дать связь с ионом водорода, в результате получается ион аммония  $\text{NH}_4^+$ :



Таким образом, ион  $\text{NH}_4^+$  имеет четыре ковалентные связи, причем все четыре связи N–H равноценны, т. е. электронная плотность равномерно распределена между ними.

2. При образовании ковалентной химической связи происходит перекрывание волновых функций электронов (электронных орбиталей), при этом связь будет тем прочнее, чем больше это перекрывание.

3. Ковалентная химическая связь располагается в том направлении, в котором возможность перекрывания волновых функций электронов, образующих связь, будет наибольшей.

4. Валентность атома в нормальном (невозбужденном) состоянии определяется:

- числом неспаренных электронов, участвующих в образовании общих электронных пар с электронами других атомов;
- наличием донорной способности (за счет одной неподеленной электронной пары).

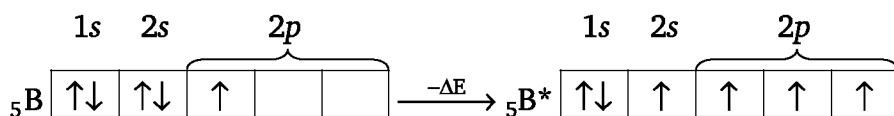
В возбужденном состоянии валентность атома определяется:

- числом неспаренных электронов;
- числом вакантных орбиталей, способных акцептировать электронные пары доноров.

Таким образом, валентность выражается небольшими целыми числами и не имеет знака. Мерой валентности является число *химических связей*, которыми данный атом соединен с другими.

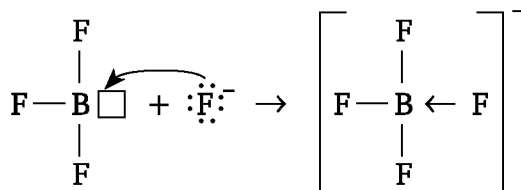
К валентным относятся прежде всего электроны внешних уровней, но для элементов побочных подгрупп к ним относятся и электроны предпоследних (предвнешних) уровней.

Рассмотрим электронную конфигурацию атома бора:



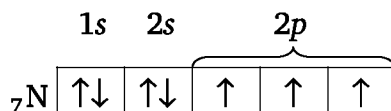
Атом бора в основном состоянии одновалентен. Атом бора в возбужденном состоянии имеет три неспаренных электрона и может образовывать соединения, где он будет трехвалентен. Энергия, затраченная на переход атома в возбужденное состояние в пределах одного энергетического уровня, как правило, с избытком компенсируется энергией, выделяющейся при образовании дополнительных связей.

Благодаря наличию в атоме бора свободной орбитали бор — один из сильнейших акцепторов неподеленных электронных пар. Например:



В результате образуется комплексный ион  $[\text{BF}_4]^-$ , имеющий четыре ковалентные  $\sigma$ -связи.

Представим схему распределения электронов в атоме азота:



Поскольку азот имеет три неспаренных электрона, его валентность равна трем. Переход атома азота в возбужденное состояние невозможен, поскольку второй энергетический слой не содержит  $d$ -орбитали. Атом азота может предоставить неподделенную электронную пару внешних электронов атому, имеющему свободную орбиталь (акцептору). Например, в ионе аммония азот четырехвалентен (см. пункт 1).

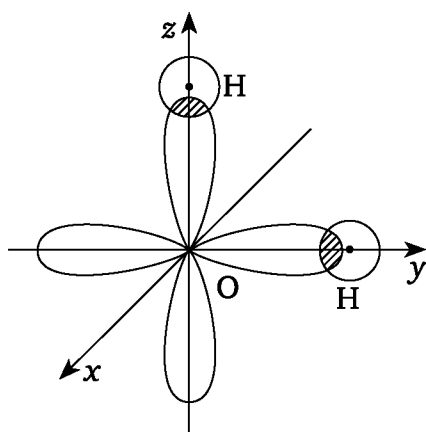
## Схемы перекрывания атомных орбиталей при образовании связей в молекулах $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{CH}_4$

Молекула воды состоит из атома кислорода и двух атомов водорода. Два неспаренных  $p$ -электрона атома кислорода занимают две орбитали, которые располагаются под углом  $90^\circ$  друг к другу. При образовании молекулы воды орбиталь каждого  $p$ -электрона перекрывается орбиталью  $s$ -электрона атома водорода (рис. 7.1).

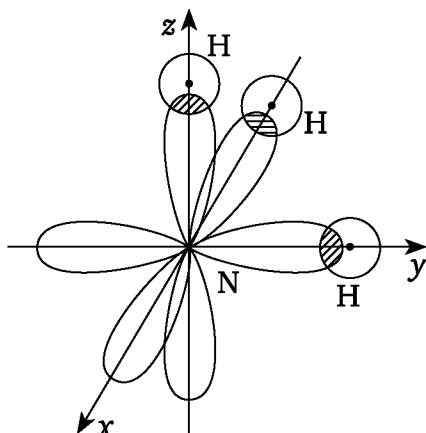
Угол между связями должен быть близок к углу между облаками  $p$ -электронов, т. е. к  $90^\circ$ . Экспериментально найдено, что угол между связями в молекуле воды равен  $104,5^\circ$ . Это связано с тем, что электроны сильнее оттянуты к атому кислорода, поскольку связь  $\text{O}-\text{H}$  является полярной ковалентной связью. Таким образом, происходит отталкивание положительных зарядов, возникающих у атомов водорода, что приводит к увеличению угла между связями.

В образовании молекулы аммиака участвуют три неспаренных  $p$ -электрона атома азота, орбитали которых распо-

ложены в трех взаимно перпендикулярных направлениях, и  $s$ -электроны трех атомов водорода (рис. 7.2).



**Рис. 7.1. Схема перекрывания электронных орбиталей при образовании химических связей в молекуле воды**



**Рис. 7.2. Схема перекрывания электронных орбиталей при образовании химических связей в молекуле аммиака**

Три связи N–H в молекуле аммиака должны располагаться под углами друг к другу, близкими к  $90^\circ$ . Экспериментально найдено, что угол между связями в молекуле аммиака равен  $107,3^\circ$ , это обусловлено той же причиной, что и в случае молекулы воды. Кроме того, мы не учитываем неподеленной электронной пары  $2s$ -электронов у атома N.

При образовании молекулы метана атом углерода переходит в возбужденное состояние, т. е. имеет три неспаренных  $p$ -электрона и один  $s$ -электрон.

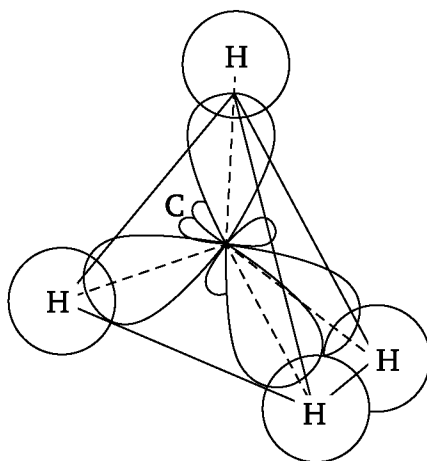
Рассуждая так же, как и в предыдущих случаях, можно предположить, что атом углерода будет образовывать три связи,

направленные под углом  $90^\circ$  друг к другу, и связь, направленную произвольно, поскольку она образована  $s$ -электроном, а  $s$ -электрон имеет сферическую симметрию.

Поскольку  $p$ -орбитали более вытянуты от ядра, чем  $s$ -орбиталь, они сильнее перекрываются с орбиталями других атомов, а значит, связи, образованные  $p$ -электронами, должны быть более прочными. Но из эксперимента известно, что все связи в молекуле метана равноценны и направлены к вершинам тетраэдра (угол между связями равен  $109,5^\circ$ ).

Это явление объясняется представлением о гибридизации волновых функций, введенным Полингом и Слейтером. *Гибридизация валентных орбиталей* — это выравнивание их по форме и энергии. Представление о гибридизации используется в том случае, когда в образовании связей в молекуле участвуют электроны, принадлежащие к различным типам орбиталей. Гибридная орбиталь асимметрична и сильно вытянута по одну сторону от ядра.

Рассмотрим электронное строение молекулы метана, но уже с позиций метода гибридизации. Четыре неспаренных электрона атома углерода взаимодействуют между собой в ходе образования химической связи с электронами другого атома, давая четыре новых равноценных гибридных облака. Такая гибридизация называется  $sp^3$ -гибридизацией. Четыре совершенно одинаковые  $sp^3$ -гибридные орбитали атома углерода расположены под углом  $109,5^\circ$  друг к другу и направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого расположен атом углерода (рис. 7.3).



**Рис. 7.3. Схема образования химических связей в молекуле метана**

Возникает вопрос можно ли с позиций гибридизации орбиталей объяснить образование химической связи между атомами в молекулах  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$ ? Направленность связей в этих молекулах можно объяснить с использованием понятия гибридизации. Такой подход является даже более точным, чем изложенный ранее. Это обусловлено тем, что гибридная орбиталь сильно вытянута в одну сторону от ядра, и перекрывание гибридных орбиталей с электронными орбиталями других атомов является более сильным, чем перекрывание орбиталей  $s$ - и  $p$ -электронов, что приводит к образованию более прочной связи, а значит, и более устойчивых молекул.

Прежде чем перейти к рассмотрению структуры молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$  с использованием модели гибридизации, составим алгоритм определения геометрии молекулы этим методом:

- необходимо определить наличие неподеленных электронных пар или неспаренных электронов у центральных атомов (по положению в периодической системе);
- следует найти число гибридных орбиталей, которое равно сумме числа  $\sigma$ -связей и числа неподеленных электронных пар центрального атома;
- необходимо установить тип гибридизации орбиталей:

Число гибридных орбиталей	Тип гибридизации	Геометрия молекулы	Валентный угол, град
2	$sp$	линейная	180
3	$sp^2$	плоская	120
4	$sp^3$	тетраэдрическая	109,5

Возможны и другие типы гибридизации волновых функций электронов, например гибридизация с участием  $d$ -орбиталей.

Образование химической связи в молекулах  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$  также можно объяснить с позиций  $sp^3$ -гибридизации атомных орбиталей кислорода и азота (рис. 7.4).

В то время как у атома углерода все четыре гибридные орбитали заняты связывающими электронными парами (см. рис. 7.3), у атома азота одна из четырех гибридных орбиталей занята неподеленной электронной парой (угол  $107,3^\circ$ ), а у атома кислорода — две орбитали (угол  $104,5^\circ$ ) (см. рис. 7.4). Значит, отталкивающее действие неподеленных электронных пар влияет на валентные углы — при переходе от молекул метана к молекулам аммиака и воды валентный угол уменьшается.



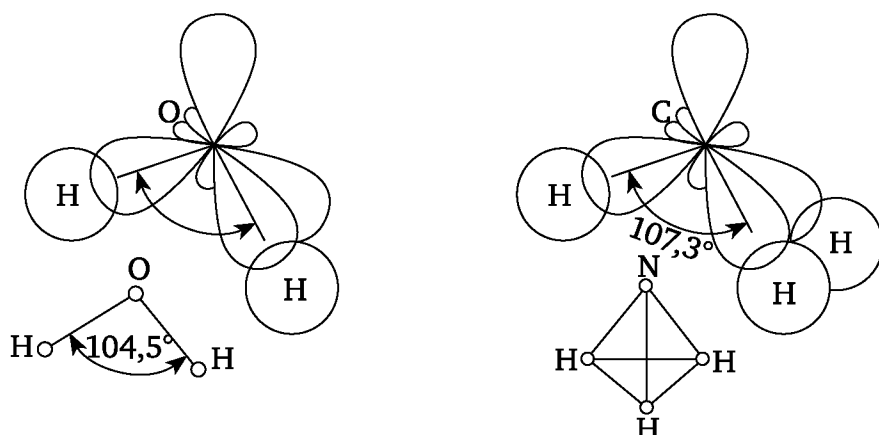


Рис. 7.4. Схема образования химических связей в молекулах  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$

## Кратные связи

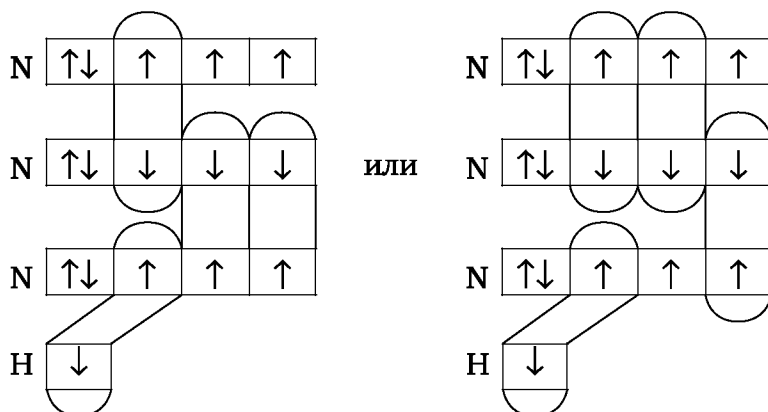
**$\sigma$ -Связь** — химическая связь, образованная в результате перекрывания электронных орбиталей вдоль линии, соединяющей ядра атомов.

**$\pi$ -Связь** — химическая связь, образованная в результате перекрывания электронных орбиталей по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов.

## Метод наложения валентных схем.

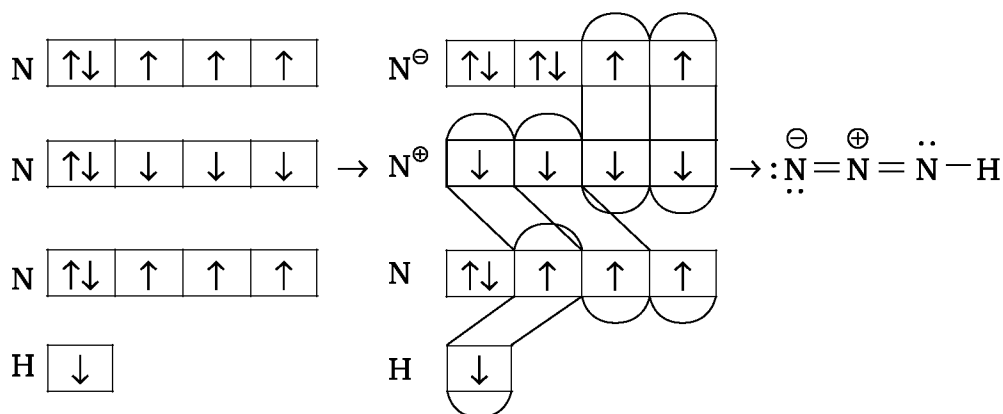
### Делокализованная $\pi$ -связь

Рассмотрим метод наложения валентных схем на примере азидоводорода  $\text{HN}_3$ . В молекуле  $\text{HN}_3$  атомы азота связаны друг с другом, а с водородом соединен один из них.

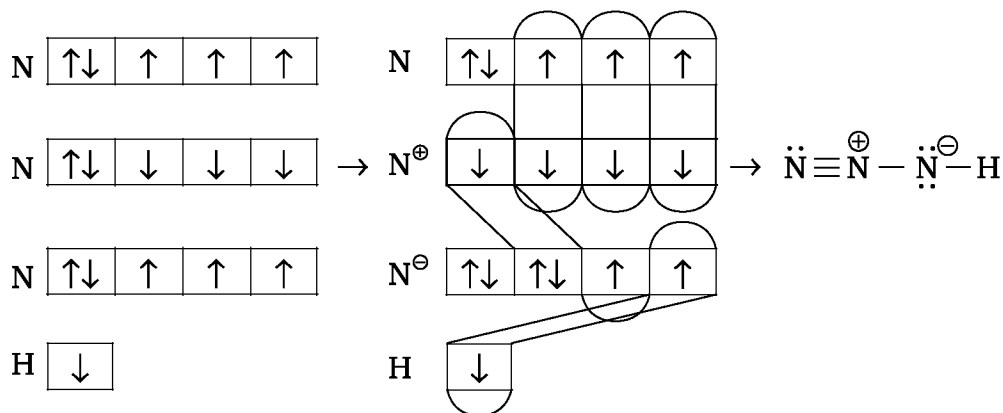


Центральный атом азота может быть трехвалентным за счет неспаренных электронов, но в обоих случаях в молекуле остаются два неспаренных электрона, что делает схемы маловероятными.

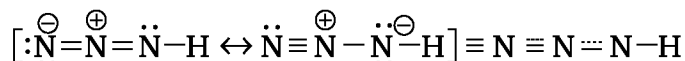
Перенесем один из *s*-электронов центрального атома на «верхний» атом азота:



Равновероятная схема получится, если переместим один из *s*-электронов центрального атома на другой атом азота:



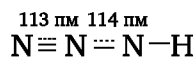
Наложим полученные схемы друг на друга для получения результирующей структуры:



Центральный атом азота достиг своей максимальной валентности, равной четырем, но у него одна из  $\pi$ -связей делокализована.

В реальной молекуле имеет место промежуточное распределение электронной плотности по сравнению с распределением, представленным с помощью валентных схем.

Метод наложения валентных схем используется тогда, когда определенные экспериментально свойства молекул плохо согласуются с любой из возможных валентных схем. Экспериментально найденные величины длин связей могут быть промежуточными между длинами одинарной и двойной или тройной и двойной связи. Например, длины связей между атомами азота в молекуле  $\text{HN}_3$  составляют:



В то же время  $d_{(\text{N}=\text{N})} = 120 \text{ пм}$ ,  $d_{(\text{N}\equiv\text{N})} = 110 \text{ пм}$ .

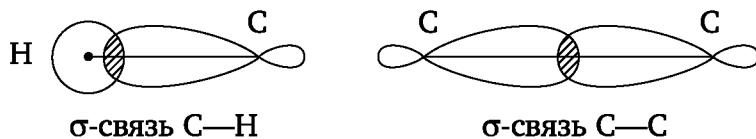
## Примеры решения задач

**Задача 1.** Определить число  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в молекулах  $\text{HC}_2=\text{CHCl}$ ,  $\text{COCl}_2$  и  $\text{N}_2$ .

**Решение.** Любая одинарная связь в молекуле соединения является  $\sigma$ -связью. Любая кратная связь содержит одну  $\sigma$ -связь и одну или две  $\pi$ -связи. Это означает, что в молекуле  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$  пять  $\sigma$ -связей и одна  $\pi$ -связь, в молекуле  $\text{COCl}_2$  три  $\sigma$ -связи и одна  $\pi$ -связь, а в молекуле  $\text{N}=\text{N}$  две  $\pi$ -связи и одна  $\sigma$ -связь.

**Задача 2.** Изобразить схему перекрывания орбиталей при образовании связей в молекуле ацетилена, используя представление о гибридизации орбиталей.

**Решение.** В молекуле ацетилена  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  каждый атом углерода находится в  $sp$ -гибридном состоянии. Две  $sp$ -гибридные орбитали расположены под углом  $180^\circ$  друг к другу; они образуют одну  $\sigma$ -связь между атомами углерода и две  $\sigma$ -связи  $\text{C}-\text{H}$ :



Но каждый из атомов углерода в молекуле ацетилена имеет еще по два  $p$ -электрона, не принимающих участия в образовании  $\sigma$ -связи. Облака  $p$ -электронов располагаются перпендикулярно относительно линии  $\sigma$ -связи  $\text{C}-\text{C}$ . Таким образом, в молекуле ацетилена образуются еще две связи  $\text{C}-\text{C}$  за счет бокового перекрывания негибридных  $p$ -облаков, которые называются  $\pi$ -связями.

Итак, в молекуле ацетилена между атомами углерода существует тройная связь, которая состоит из одной  $\sigma$ -связи и двух  $\pi$ -связей, причем  $\sigma$ -связи являются более прочными, чем  $\pi$ -связи (рис. 7.5).

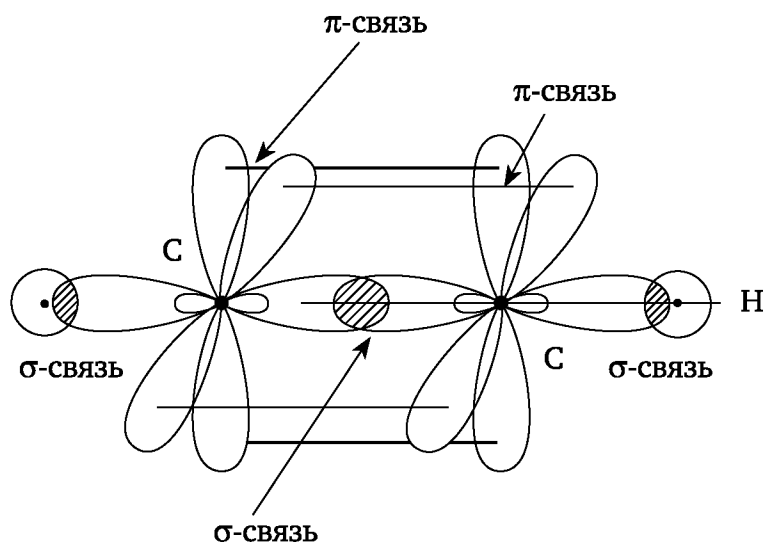
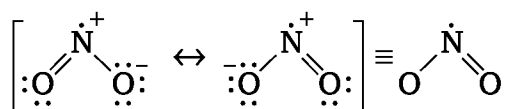


Рис. 7.5. Перекрывание орбиталей при образовании молекулы ацетилена

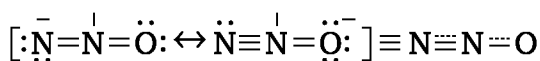
**Задача 3.** Изобразить валентные схемы для следующих молекул и ионов: 1)  $\text{NO}_2$ , 2)  $\text{N}_2\text{O}$ , 3)  $\text{HNO}_3$ , 4)  $\text{O}_3$ , 5)  $\text{SO}_2$ , 6)  $\text{CO}_3^{2-}$ , 7)  $\text{NO}_2^-$ .

Решение:

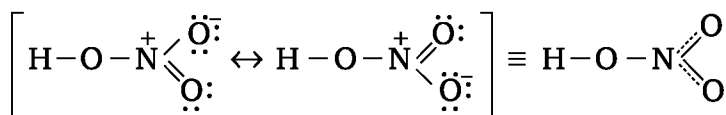
1)



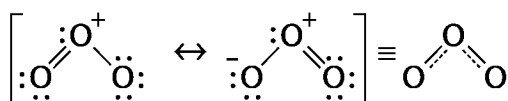
2)



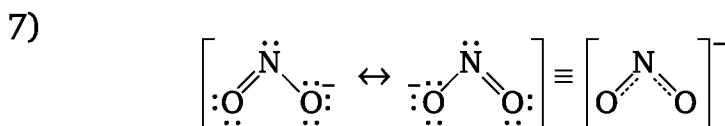
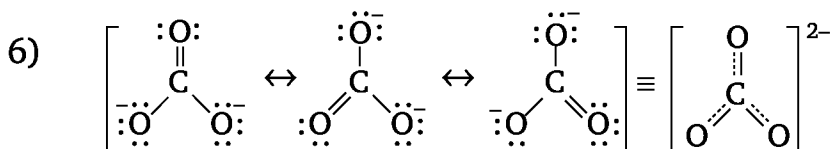
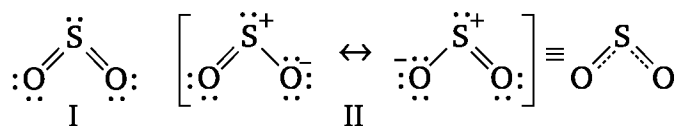
3)



4)



5) Валентная схема I построена с учетом вклада *d*-состояния, валентные схемы II — с учетом только *s*- и *p*-электронов атомов серы.



## Задачи для самостоятельного решения

7.1. Чему равна кратность связи в молекуле CO? Обоснуйте свой ответ.

7.2. Определите число  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в молекулах  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCN}$ .

7.3. Установите тип гибридизации атомов углерода в молекулах углекислого газа и этилена.

7.4. Изобразите валентные схемы для иона  $\text{NO}_3^-$ .

7.5. Определите число связей в ионе  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ , образованных по донорно-акцепторному механизму.

## **8. МЕТОД ОТТАЛКИВАНИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР ВАЛЕНТНОЙ ОБОЛОЧКИ НЕЙТРАЛЬНОГО АТОМА (МЕТОД ГИЛЛЕСПИ)**

### **Основные положения метода**

1. Все электроны, образующие химические связи атомов, считаются равноценными независимо от их типа ( $s, p, d, f$ ).
2. Атомный остов, содержащий ядро и внутренние электронные оболочки, не оказывает влияния на расположение валентных электронов.
3. Электронные пары располагаются в пространстве таким образом, чтобы отталкивание между ними было минимальным (две электронные пары располагаются линейно, три образуют правильный треугольник, четыре располагаются тетраэдрически и т. д.).
4. Строение молекулы определяется расположением в пространстве связывающих электронных пар.
5. Орбиталь кратной связи считается единичной, независимо от того, содержит она одну или две  $\pi$ -связи. В то же время электронные пары двойной и тройной связи занимают в пространстве несколько больше места, чем электронная пара одинарной связи.
6. Неподделенная электронная пара в пространстве занимает больше места, чем связывающая электронная пара.

### **Обозначения, используемые в методе Гиллеспи**

При рассмотрении геометрической формы молекулы методом Гиллеспи ее формула записывается в виде  $AX_nE_m$ , где  $A$  — центральный атом;  $X$  — лиганд, с которым центральный атом

образует химическую связь, т. е. дает связывающие электронные пары;  $E$  — неподеленная электронная пара;  $n, m$  — соответственно число связывающих и неподеленных электронных пар.

## Алгоритм определения строения молекул по методу Гиллеспи

Для того чтобы определить строение молекулы методом Гиллеспи, предлагается следующий порядок действий.

1. На основании формулы молекулы определяется число лигандов  $n$ , с которыми центральный атом образует связь, и записывается формула  $AX_nE_m$  с указанием значения  $n$ .

2. Находится общее число связывающих и неподеленных электронных пар ( $n + m$ ) по формуле

$$n + m = 1 / 2(N_{\text{ц}} + \Sigma N_{\text{л}} - z) - \pi, \quad (8.1)$$

где  $N_{\text{ц}}$  — число электронов центрального атома на его внешнем электронном слое;  $\Sigma N_{\text{л}}$  — число электронов лигандов, участвующих в образовании связей с центральным атомом;  $\pi$  — число  $\pi$ -связей в молекуле;  $z$  — заряд иона (в случае определения строения молекулярного аниона).

3. Определяется пространственное расположение всех электронных пар (связывающих и неподеленных).

4. Находится число неподеленных электронных пар  $m$  и уточняется формула молекулы  $AX_nE_m$  (указывается значение  $m$ ).

5. Устанавливается геометрия молекулы.

В табл. 8.1 обобщаются возможные варианты использования метода Гиллеспи для определения строения различных молекул.

Таблица 8.1

№ п/п	Тип молекулы	Примеры	Общее число связывающих и неподеленных электронных пар	Пространственное расположение электронных пар	Число связывающих электронных пар	Геометрия молекулы
1	$AX_2E_0$	$BeCl_2$ , $CO_2$	2	линейное	2	линейная

№ п/п	Тип моле- кулы	При- меры	Общее число свя- зывающих и непо- деленных электрон- ных пар	Простран- ственное расположе- ние элек- тронных пар	Число связы- вающих элек- трон- ных пар	Геометрия молекулы
2	$AX_3E_0$	$BF_3$ , $SO_3$	3	правиль- ный треу- гольник	3	правиль- ный треу- гольник
3	$AX_2E_1$	$SnCl_2$ , $SO_2$	3	правиль- ный треу- гольник	2	угловая
4	$AX_4E_0$	$CH_4$ , $CCl_4$	4	тетраэдр	4	тетраэдр
5	$AX_3E_1$	$NH_3$ , $PH_3$	4	тетраэдр	3	треуголь- ная пира- мида
6	$AX_2E_2$	$H_2O$	4	тетраэдр	2	угловая
7	$AX_5E_0$	$PCl_5$	5	тригональ- ная бипира- мида	5	тригональ- ная бипи- рамида
8	$AX_4E_1$	$SF_4$	5	тригональ- ная бипира- мида	4	«качели»
9	$AX_3E_2$	$ClF_3$	5	тригональ- ная бипира- мида	3	«Т-образ- ная»
10	$AX_2E_3$	$XeF_2$	5	тригональ- ная бипира- мида	2	линейная
11	$AX_6E_0$	$SF_6$	6	октаэдр	6	октаэдр
12	$AX_5E_1$	$ICl_5$	6	октаэдр	5	квадратная пирамида
13	$AX_4E_2$	$XeF_4$	6	октаэдр	4	плоская
14	$A^+X_4E_0$	$NH_4^+$	4	тетраэдр	4	тетраэдр
15	$AX_4^{2-}E_0$	$SO_4^{2-}$	4	тетраэдр	4	тетраэдр



№ п/п	Тип моле- кулы	При- меры	Общее число свя- зывающих и непо- деленных электрон- ных пар	Простран- ственное расположе- ние элек- тронных пар	Число связи- вающих элек- трон- ных пар	Геометрия молекулы
16	$AX_3^2-E_1$	$SO_3^{2-}$	4	тетраэдр	3	треуголь- ная пира- мида
17	$A-X_6E_0$	$PCl_6^-$	6	октаэдр	6	октаэдр
18	$AX_1'X_2''E_0$	$COCl_2$	3	правиль- ный треу- гольник	3	правиль- ный треу- гольник

### Дипольный момент молекулы

Мера полярности связи — ее дипольный момент  $\mu$  — определяется произведением

$$\mu = ql,$$

где  $q$  — эффективный заряд;  $l$  — длина диполя (расстояние между двумя равными по величине и противоположными по знаку зарядами  $+q$  и  $-q$ ).

Дипольный момент — это векторная величина. Понятия «дипольный момент связи» и «дипольный момент молекулы» совпадают только для двухатомных молекул. Дипольный момент сложной молекулы равен векторной сумме дипольных моментов всех связей. Дипольный момент многоатомной молекулы зависит не только от полярности отдельных связей в молекуле, но и от геометрической формы молекулы.

Например, в линейной молекуле  $CO_2$  каждая из связей  $C-O$  полярна, а молекула в целом неполярна ( $\mu(CO_2) = 0$ ), так как дипольные моменты связей компенсируют друг друга (рис. 8.1). В угловой молекуле  $H_2O$  связи расположены под углом  $104,5^\circ$  и векторная сумма дипольных моментов  $\mu$  двух связей выражается диагональю параллелограмма (см.рис. 8.1). Если  $\mu \neq 0$ , то молекула полярна.

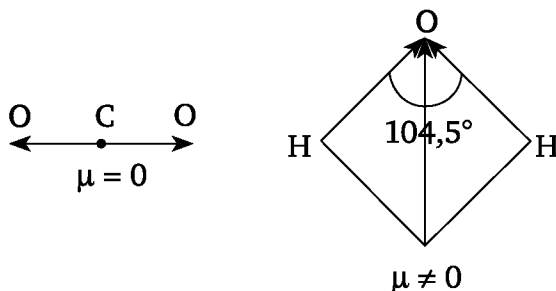


Рис. 8.1. Дипольные моменты молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$

## Примеры определения строения молекул по методу Гиллеспи

**Пример 1.** Молекула  $\text{BF}_3$ .

1. Формула молекулы  $\text{AX}_3\text{E}_m$ .

2. Атом бора дает три электрона на образование  $\sigma$ -связей и каждый из трех атомов фтора дает по одному электрону;  $\pi$ -связи в молекуле отсутствуют. Общее число образующих  $\sigma$ -связи электронных пар

$$n + m = (3 + 3) / 2 = 3.$$

3. Расположение электронных пар в пространстве — правильный треугольник.

4. Число неподеленных электронных пар  $m = 3 - 3 = 0$ . Формула молекулы  $\text{AX}_3\text{E}_0$ .

5. Строение молекулы — правильный треугольник. Все валентные электроны атома бора идут на образование  $\sigma$ -связей с тремя атомами фтора. Неподеленных электронных пар у атома бора нет.

**Пример 2.** Молекула  $\text{SnCl}_2$ .

1. Формула молекулы  $\text{AX}_2\text{E}_m$ .

2. Общее число электронных пар в валентной оболочке атома олова  $n + m = (4 + 2) / 2 = 3$  (у олова на внешнем слое четыре электрона и два электрона дают атомы хлора;  $\pi$ -связи в молекуле отсутствуют).

3. Расположение электронных пар в пространстве — правильный треугольник.

4. Число неподеленных электронных пар  $m = 3 - 2 = 1$ . Формула молекулы  $\text{AX}_2\text{E}_1$ .

5. Строение молекулы — нелинейная (угловая).

**Пример 3. Молекула  $\text{XeF}_4$ .**

1. Формула молекулы  $\text{AX}_4\text{E}_m$ .
2. Общее число электронных пар в валентной оболочке атома ксенона  $n + m = (8 + 4) / 2 = 6$  (у атома Xe восемь электронов на внешнем электронном слое и два электрона дают атомы F;  $\pi$ -связи в молекуле отсутствуют).
3. Расположение электронных пар в пространстве — октаэдр.
4. Число неподеленных электронных пар  $m = 6 - 2 = 2$ . Формула молекулы  $\text{AX}_4\text{E}_2$ .
5. Строение молекулы — квадрат.

**Пример 4. Молекула  $\text{SO}_2$ .**

1. Формула молекулы  $\text{AX}_2\text{E}_m$ . Молекула содержит две  $\pi$ -связи.
  2. Общее число электронных пар в валентной оболочке атома серы  $n + m = (6 + 4) / 2 - 2 = 3$  (у атома серы на внешнем электронном слое шесть электронов, четыре электрона дают два атома кислорода; в молекуле две  $\pi$ -связи, которые вычитаются при определении  $n + m$ ).
  3. Расположение электронных пар в пространстве — правильный треугольник.
  4. Число неподеленных электронных пар  $m = 3 - 2 = 1$ . Формула молекулы  $\text{AX}_2\text{E}_1$ .
  5. Строение молекулы — нелинейная (угловая).
- Атом серы имеет шесть валентных электронов. Из них четыре идут на образование  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей с двумя атомами кислорода ( $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ). В результате у атома серы остается одна неподеленная пара электронов.

**Пример 5. Молекулярный ион  $\text{CO}_3^{2-}$ .**

1. Формула иона  $\text{AX}_3\text{E}_m$ . Ион содержит одну  $\pi$ -связь.
2. Общее число электронных пар в валентной оболочке атома углерода  $n + m = (4 + 6 - 2) / 2 - 1 = 3$  (к четырем электронам атома углерода прибавляем шесть электронов атома кислорода и вычитаем два электрона атома кислорода — заряд карбонат-иона; из полученной величины вычитаем также число  $\pi$ -связей).
3. Расположение электронных пар в пространстве — плоский треугольник.
4. Число неподеленных электронных пар  $m = 3 - 3 = 0$ . Формула карбонат-иона  $\text{AX}_3\text{E}_0$ .
5. Строение карбонат-иона — плоский треугольник.

## Задачи для самостоятельного решения:

**8.1.** Из приведенных молекул полярными являются:

- 1)  $N_2$ ;
- 2)  $NH_3$ ;
- 3)  $XeF_2$ ;
- 4)  $BF_3$ ;
- 5)  $CO$ ;
- 6)  $PCl_5$ .

**8.2.** неполярными молекулами с полярными связями являются:

- 1)  $BeCl_2$ ;
- 2)  $SnCl_2$ ;
- 3)  $H_2S$ ;
- 4)  $SO_3$ ;
- 5)  $SO_2$ ;
- 6)  $O_2$ .

**8.3.** Определить по методу Гиллеспи геометрическую форму молекул:  $H_2S$ ,  $BCl_3$ ,  $XeF_2$ .

**8.4.** Определить по методу Гиллеспи геометрическую форму молекул:  $SO_3$ ,  $SOCl_2$ ,  $SO_2Cl_2$ .

**8.5.** Определить по методу Гиллеспи геометрическую форму ионов:  $NO_2^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PCl_6^-$ .

## 9. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

### Основные положения метода молекулярных орбиталей

1. В результате линейной комбинации две атомные орбитали (АО) формируют две молекулярные орбитали (МО) — связывающую, энергия которой ниже, чем энергия АО, и разрыхляющую, энергия которой выше энергии АО.

2. Электроны в молекуле располагаются на молекулярных орбиталях в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда.

3. Отрицательный вклад в энергию химической связи электрона, находящегося на разрыхляющей орбитали, больше, чем положительный вклад в эту энергию электрона на связывающей МО.

4. Кратность связи в молекуле равна деленной на два разности числа электронов, находящихся на связывающих и разрыхляющих МО.

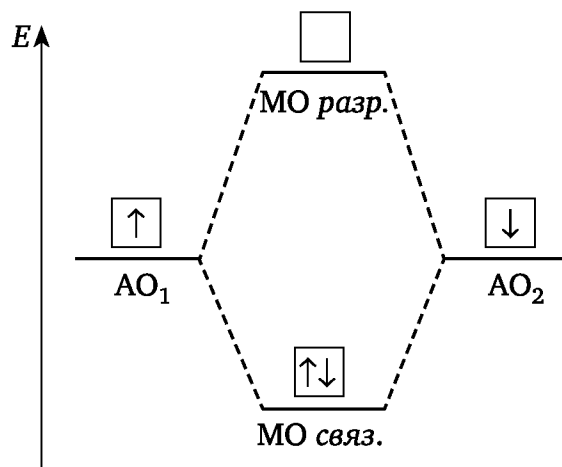
5. С повышением кратности связи в однотипных молекулах увеличивается ее энергия связи и уменьшается ее длина.

Если при образовании молекулы из атомов электрон займет связывающую МО, то полная энергия системы понизится, т. е. образуется химическая связь. При переходе электрона на разрыхляющую МО энергия системы повысится, система станет менее устойчивой (рис. 9.1).

Молекулярные орбитали, образованные из  $s$ -атомных орбиталей, обозначаются  $\sigma_s$ . Если МО образованы  $p_z$ -атомными орбиталями — они обозначаются  $\sigma_z$ . Молекулярные орбитали, образованные  $p_x$ - и  $p_y$ -атомными орбиталями, обозначаются  $\pi_x$  и  $\pi_y$  соответственно.

При заполнении молекулярных орбиталей электронами следует руководствоваться следующими принципами.

1. Каждой МО отвечает определенная энергия. Молекулярные орбитали заполняются в порядке увеличения энергии.



**Рис. 9.1. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей из двух атомных орбиталей**

2. На одной молекулярной орбитали может находиться не более двух электронов с противоположными спинами.

3. Заполнение молекулярных квантовых ячеек происходит в соответствии с правилом Хунда.

Экспериментальное исследование (изучение молекулярных спектров) показало, что **энергия молекулярных орбиталей возрастает в следующей последовательности:**

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_z < \pi 2p_x = \pi 2p_y < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z.$$

Звездочкой (\*) в этом ряду отмечены разрыхляющие молекулярные орбитали.

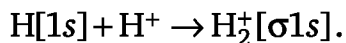
У атомов В, С и N энергии 2s- и 2p-электронов близки и переход 2s-электрона на молекулярную орбиталь  $\sigma 2p_z$  требует затраты энергии. Следовательно, для молекул  $B_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$  энергия орбитали  $\sigma 2p_z$  становится выше энергии орбиталей  $\pi 2p_x$  и  $\pi 2p_y$ :

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi 2p_x = \pi 2p_y < \sigma 2p_z < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z.$$

При образовании молекулы электроны располагаются на орбиталях с более низкой энергией. При построении МО обычно ограничиваются использованием валентных АО (орбиталей внешнего слоя), так как именно они вносят основной вклад в образование химической связи.

## Электронное строение гомоядерных двухатомных молекул и ионов

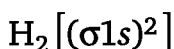
Процесс образования частицы  $\text{H}_2^+$  можно представить следующим образом:



Таким образом, на связывающей молекулярной  $\sigma$ -орбитали располагается один электрон.

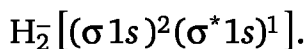
Кратность связи равна полуразности числа электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях. Значит, кратность связи в частице  $\text{H}_2^+$  равна  $(1 - 0) : 2 = 0,5$ . Метод ВС, в отличие от метода МО, не объясняет возможность образования связи одним электроном.

Молекула водорода имеет следующую электронную конфигурацию:



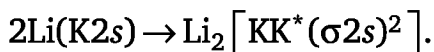
В молекуле  $\text{H}_2$  имеется два связывающих электрона, значит, связь в молекуле одинарная.

Ион  $\text{H}_2^-$  имеет электронную конфигурацию:



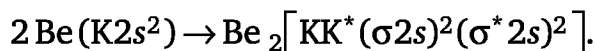
Кратность связи в  $\text{H}_2^-$  составляет  $(2 - 1) : 2 = 0,5$ .

Рассмотрим теперь гомоядерные молекулы и ионы второго периода. Электронная конфигурация молекулы  $\text{Li}_2$  следующая:



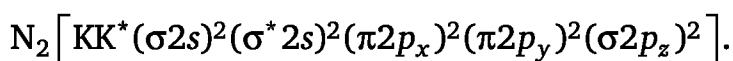
Молекула  $\text{Li}_2$  содержит два связывающих электрона, что соответствует одинарной связи.

Процесс образования молекулы  $\text{Be}_2$  можно представить следующим образом:



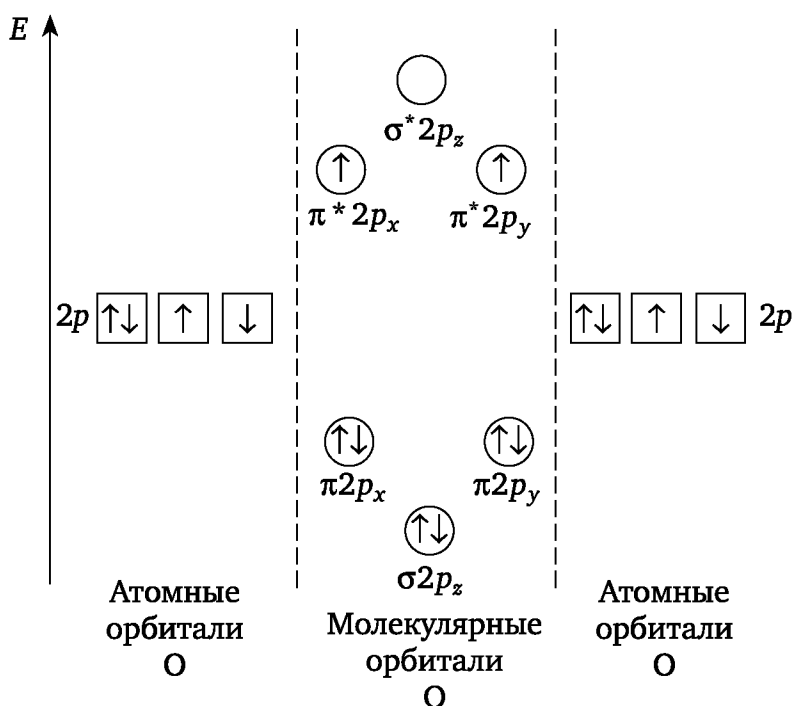
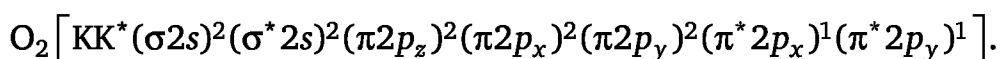
Число связывающих и разрыхляющих электронов в молекуле  $\text{Be}_2$  одинаково, а поскольку один разрыхляющий электрон уничтожает действие одного связывающего, то молекула  $\text{Be}_2$  в основном состоянии не обнаружена.

В молекуле азота на орбиталях располагаются 10 валентных электронов. Электронное строение молекулы  $N_2$ :



Поскольку в молекуле  $N_2$  восемь связывающих и два разрыхляющих электрона, то в данной молекуле имеется тройная связь. Молекула азота обладает диамагнитными свойствами, поскольку не содержит неспаренных электронов.

На орбиталях молекулы  $O_2$  распределены 12 валентных электронов, следовательно, эта молекула имеет конфигурацию:



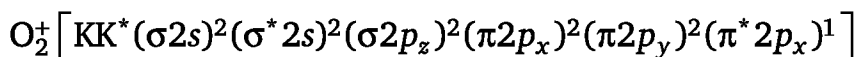
**Рис. 9.2. Схема образования молекулярных орбиталей в молекуле  $O_2$  (показаны только 2р-электроны атомов кислорода)**

В молекуле  $O_2$ , в соответствии с правилом Хунда, два электрона с параллельными спинами размещаются по одному на двух орбиталях с одинаковой энергией (рис. 9.2). Молекула кислорода по методу ВС не имеет неспаренных электронов и должна обладать диамагнитными свойствами, что не согласуется с экспериментальными данными. Метод молекулярных

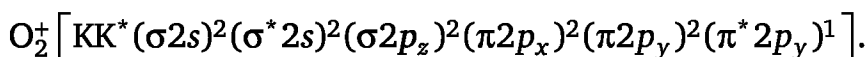


орбиталей подтверждает парамагнитные свойства кислорода, которые обусловлены наличием в молекуле кислорода двух неспаренных электронов. Кратность связи в молекуле кислорода равна  $(8 - 4) : 2 = 2$ .

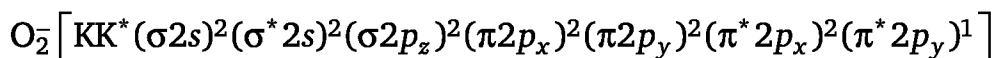
Рассмотрим электронное строение ионов  $O_2^+$  и  $O_2^-$ . В ионе  $O_2^+$  на орбиталях размещаются 11 электронов, следовательно, конфигурация иона следующая:



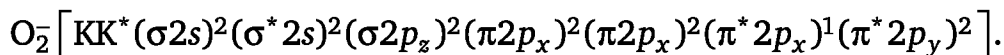
или



Кратность связи в ионе  $O_2^+$  равна  $(8 - 3) : 2 = 2,5$ . На орбиталях иона  $O_2^-$  распределены 13 электронов. Этот ион имеет следующее строение:

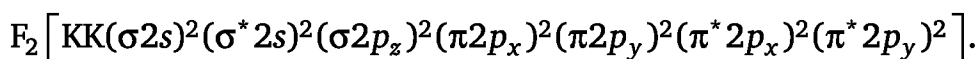


или



Кратность связи в ионе  $O_2^-$  равна  $(8 - 5) : 2 = 1,5$ . Ионы  $O_2^+$  и  $O_2^-$  являются парамагнитными, так как содержат неспаренные электроны.

Электронная конфигурация молекулы  $F_2$  имеет вид:



Кратность связи в молекуле  $F_2$  равна единице, так как имеется избыток двух связывающих электронов. Поскольку в молекуле нет неспаренных электронов, она диамагнитна.

В ряду  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$  энергии и длины связей в молекулах составляют:

Молекула	$N_2$	$O_2$	$F_2$
Избыток связывающих электронов	6	4	2
Энергия связи, кДж/моль	941	494	155
Длина связи, пм	110	121	142

Увеличение избытка связывающих электронов приводит к росту энергии связи (прочности связи). При переходе

от  $N_2$  к  $F_2$  длина связи возрастает, что обусловлено ослаблением связи.

В ряду  $O_2^-$ ,  $O_2$ ,  $O_2^+$  кратность связи увеличивается, энергия связи также повышается, длина связи уменьшается.

## Электронное строение гетероядерных молекул и ионов

*Изоэлектронными* частицами называют частицы, содержащие одинаковое число электронов. Например, к изоэлектронным частицам относятся  $N_2$ , CO, BF,  $NO^+$ ,  $CN^-$ .

Согласно методу МО электронное строение молекулы CO аналогично строению молекулы  $N_2$ :

$$CO \left[ KK^* (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\sigma 2p_z)^2 \right].$$

На орбиталях молекулы CO располагаются 10 электронов (4 валентных электрона атома углерода и 6 валентных электронов атома кислорода). В молекуле CO, как и в молекуле  $N_2$ , связь тройная. Сходство в электронном строении молекул  $N_2$  и CO обуславливает близость физических свойств этих веществ.

В молекуле NO на орбиталях распределены 11 электронов (5 электронов атома азота и 6 электронов атома кислорода), следовательно, электронная конфигурация молекулы такова:

$$NO \left[ KK^* (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\sigma 2p_z)^2 (\pi^* 2p_x)^1 \right]$$

или

$$NO \left[ KK^* (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\sigma 2p_z)^2 (\pi^* 2p_y)^1 \right].$$

Кратность связи в молекуле NO равна  $(8 - 3) : 2 = 2,5$ .

Конфигурация молекулярных орбиталей в ионе  $NO^-$ :

$$NO^- \left[ KK^* (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\sigma 2p_z)^2 (\pi^* 2p_x)^1 (\pi^* 2p_y)^1 \right].$$

Кратность связи в этой молекуле равна  $(8 - 4) : 2 = 2$ .

Ион  $NO^+$  имеет следующее электронное строение:

$$NO^+ \left[ KK^* (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\sigma 2p_z)^2 \right].$$

Избыток связывающих электронов в этой частице равен шести, следовательно, кратность связи в ионе  $NO^+$  равна трем.

В ряду  $\text{NO}^-$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}^+$  избыток связывающих электронов увеличивается, что приводит к возрастанию прочности связи и уменьшению ее длины.

### **Задачи для самостоятельного решения**

**9.1.** Распределить электроны на молекулярных орбиталях для иона  $\text{CN}^-$ . Определить кратность связи в этом ионе.

**9.2.** Используя метод МО, определить, как изменяется длина связи и энергия связи в ряду  $\text{CN}^+$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CN}^-$ .

# 10. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ЗАКОН ГЕССА

## Тепловой эффект процесса

Количество выделенной (или поглощенной) теплоты  $Q$  в данном процессе называют тепловым эффектом процесса. *Экзотермической* является реакция, протекающая с выделением теплоты, а *эндотермической* — с поглощением теплоты из окружающей среды.

Для лабораторных и промышленных процессов наиболее типичен изобарный режим ( $P = \text{const}$ ). Поэтому обычно рассматривают тепловой эффект при  $P, T = \text{const}$ , т. е. изменение энтальпии процесса  $\Delta H$ .

Следует отметить, что абсолютные значения энтальпии  $H$  определить не представляется возможным, так как неизвестна абсолютная величина внутренней энергии.

Для экзотермической реакции ( $Q > 0$ )  $\Delta H < 0$ , а в эндотермическом процессе ( $Q < 0$ )  $\Delta H > 0$ .

## Термохимические уравнения

Химические уравнения, в которых дополнительно указывается величина изменения энтальпии реакции, а также агрегатное состояние веществ и температура, называются *термохимическими* уравнениями.

В термохимических уравнениях отмечают фазовое состояние и аллотропные модификации реагентов и образующихся веществ: г — газообразное, ж — жидкое, к — кристаллическое;  $S_{(\text{ромб})}$ ,  $S_{(\text{монокл})}$ ,  $C_{(\text{графит})}$ ,  $C_{(\text{алмаз})}$  и т. д.

Важно подчеркнуть, что с термохимическими уравнениями можно проводить алгебраические операции сложения, вычитания, деления, умножения.

## Закон Гесса

Изменение энтальпии (внутренней энергии) химической реакции зависит от вида, состояния и количества исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути процесса.

### Следствия из закона Гесса

1. Изменение энтальпии реакции равно сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ (суммирование проводится с учетом стехиометрических коэффициентов).

2. Изменение энтальпии реакции равно сумме энтальпий сгорания исходных веществ за вычетом суммы энтальпий сгорания продуктов реакции (суммирование проводится с учетом стехиометрических коэффициентов).

### Стандартные термодинамические величины

Стандартные термодинамические величины — это такие величины, которые относятся к процессам, все ингредиенты которых находятся в стандартных состояниях.

Стандартным состоянием вещества, находящегося в конденсированной фазе (кристаллической или жидкой), является реальное состояние вещества, находящегося при данной температуре и давлении 1 атм.

Следует подчеркнуть, что стандартное состояние может иметь место при любой температуре.

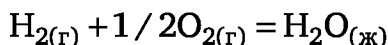
Обычно тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции приводится для температуры 25 °С (298,15 К) и давления 101,325 кПа (1 атм), т. е. указывается стандартная энтальпия  $\Delta H^\circ_{298}$ .

### Стандартные энтальпии образования и сгорания

Стандартная энтальпия образования  $\Delta H^\circ_{f,298}$  (или  $\Delta H^\circ_{обр,298}$ ) — это изменение энтальпии в процессе образования данного вещества (обычно 1 моль), находящегося в стандартном состоянии, из простых веществ, также находящихся в стандартном состо-

янии, причем простые вещества присутствуют в наиболее термодинамически устойчивых состояниях при данной температуре.

Например,  $\Delta H^\circ_{f,298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285,83$  кДж/моль соответствует изменению энтальпии в процессе



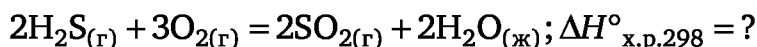
при  $T = 298,15$  К и  $P = 1$  атм.

Стандартная энтальпия образования простых веществ равна нулю по определению (для наиболее устойчивых их модификаций при данной температуре).

Стандартной энтальпией сгорания  $\Delta H^\circ_{\text{сгор},298}$  называют энтальпию сгорания вещества (обычно 1 моль), находящегося в стандартном состоянии с образованием  $\text{CO}_{2(\text{г})}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  и других веществ, состав которых должен быть специально указан. Все продукты сгорания также должны находиться в стандартном состоянии.

## Примеры решения задач

**Задача 1.** Используя справочные термодинамические данные, вычислить  $\Delta H^\circ_{298}$  реакции:



*Решение.* Решим задачу, используя оба следствия из закона Гесса. Ниже для исходных веществ и продуктов реакции приведены значения энтальпий образования и сгорания в кДж/моль (энтальпия сгорания сероводорода до  $\text{SO}_{2(\text{г})}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ ):

Вещество	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{SO}_{2(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
$\Delta H^\circ_{f,298}$	-20,60	0	-296,90	-285,83
$\Delta H^\circ_{\text{сгор},298}$	-562,10	0	0	0

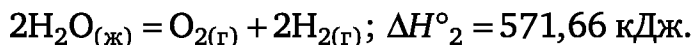
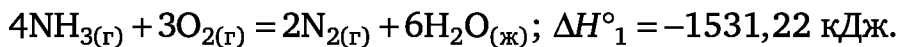
Согласно первому следствию закона Гесса энтальпия этой реакции  $\Delta H^\circ_{\text{х.р.}}$  равна:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{х.р.},298} &= 2\Delta H^\circ_{f,298}(\text{SO}_{2(\text{г})}) + 2\Delta H^\circ_{f,298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \\ &- 2\Delta H^\circ_{f,298}(\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}) - 3\Delta H^\circ_{f,298}(\text{O}_{2(\text{г})}) = 2(-296,90) + \\ &+ 2(-285,83) - 2(-20,60) = -1124,21 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

В соответствии со вторым следствием закона Гесса получаем:

$$\begin{aligned} 3\Delta H^{\circ}_{f,298}(\text{O}_{2(\text{г})}) &= 2\Delta H^{\circ}_{\text{гор},298}(\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}) = \\ &= 2(-562,10) = -1124,20 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

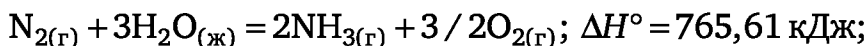
**Задача 2.** Вычислить  $\Delta H^{\circ}_{298}$  реакции  $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ , используя следующие данные:



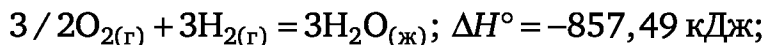
Определить стандартную энтальпию образования  $\text{NH}_{3(\text{г})}$ .

*Решение.* Поскольку с термохимическими уравнениями можно производить все алгебраические действия, то искомое уравнение получится, если:

- разделить на два тепловой эффект первого уравнения и изменить его знак на противоположный, т. е.:



- умножить на 3/2 второе уравнение и соответствующую ему величину  $\Delta H^{\circ}$ , изменив ее знак на противоположный:



- сложить полученные первое и второе уравнения.

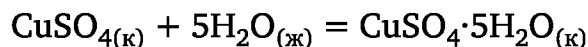
Таким образом, тепловой эффект реакции  $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$  равен:

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{298} &= (-\Delta H^{\circ}_1 / 2) + (-3 / 2 \cdot \Delta H^{\circ}_2) = \\ &= 765,61 + (-857,49) = -91,88 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Поскольку в рассматриваемой реакции образуется 2 моль  $\text{NH}_{3(\text{г})}$ , то

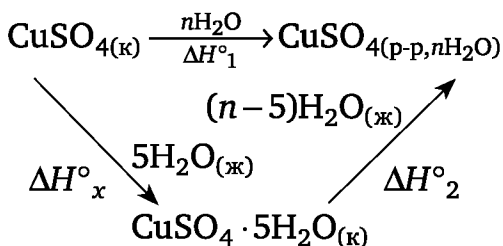
$$\Delta H^{\circ}_{f,298}(\text{NH}_{3(\text{г})}) = -91,88 / 2 = -45,94. \text{ кДж/моль}.$$

**Задача 3.** Определить энтальпию процесса



если при 298,15 К энтальпия растворения  $\text{CuSO}_{4(\text{к})}$  в  $n$  моль  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием раствора  $\text{CuSO}_{4(\text{р-р}, n\text{H}_2\text{O})}$  равна  $-40$ , а энтальпия растворения  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$  с образованием раствора той же концентрации равна  $+10,5$  кДж/моль.

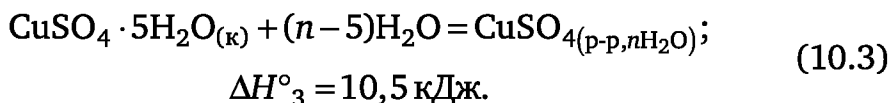
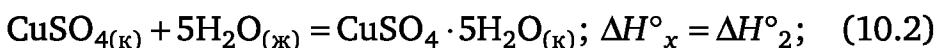
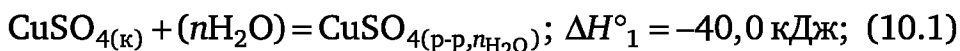
*Решение.* Составляем цикл Гесса:



$\Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_x$  (по закону Гесса). Отсюда получаем:

$$\Delta H^\circ_x = \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 = -40,0 - 10,5 = -50,5 \text{ кДж.}$$

Другой вариант решения.

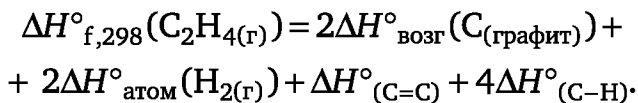


По закону Гесса:  $\Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_x + \Delta H^\circ_3$ , т. е. при сложении уравнений (10.2) и (10.3) получим уравнение (10.1):

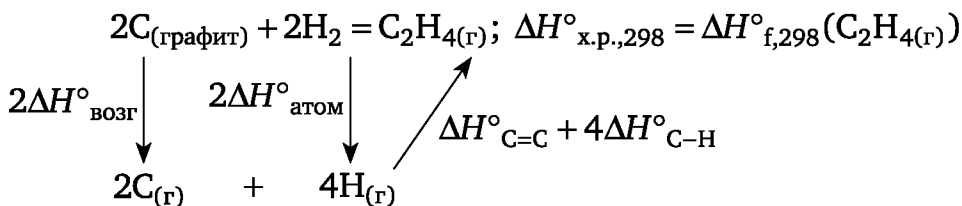
$$\Delta H^\circ_x = \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_3 = -40,0 - 10,5 = -50,5 \text{ кДж.}$$

**Задача 4.** Вычислить энтальпию образования химической связи С=С в молекуле этилена, если его стандартная энтальпия образования равна 52,3 кДж/моль, энтальпия возгонки графита составляет 716,7 кДж/моль, энтальпия атомизации водорода равна +436,0 кДж/моль, энтальпия образования связи С–Н равна –414,0 кДж/моль.

*Решение.* Составляем цикл Гесса:



$$\begin{aligned}
 \Delta H^\circ_{(\text{C}=\text{C})} &= 52,3 - 2 \cdot 716,7 - 2 \cdot 436,0 + \\
 &+ 4 \cdot 414,0 = -597,1 \text{ кДж/моль.}
 \end{aligned}$$





## Задачи для самостоятельного решения

**10.1.** Составить уравнение реакции, для которой  $\Delta H^\circ$  соответствует стандартной энтальпии образования  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$ .

**10.2.** Определить  $\Delta H^\circ_{298}$  реакции  $\text{CH}_3\text{COH}_{(\text{ж})} + \text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{ж})}$ , если  $\Delta H^\circ_{\text{сгор}, 298}(\text{CH}_3\text{COH}_{(\text{ж})}) = -1193,07$  кДж/моль;  $\Delta H^\circ_{\text{сгор}, 298}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{ж})}) = -1370,68$  кДж/моль;  $\Delta H^\circ_{\text{ф}, 298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285,83$  кДж/моль.

**10.3.** Энтальпии растворения  $\text{BaCl}_{2(\text{к})}$  и  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$  с образованием раствора хлорида бария (с мольным отношением  $\text{BaCl}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 500$ ) соответственно равны  $-31,18$  и  $18,74$  кДж/моль. Определить величину  $\Delta H^\circ$  присоединения воды к  $\text{BaCl}_{2(\text{к})}$  с образованием  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$ .

**10.4.** Рассчитать энтальпию связи в молекуле NO на основании следующих термохимических уравнений:

$\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{(\text{г})}$ ;  $\Delta H^\circ_{298} = +182,52$  кДж;  $2\text{O}_{(\text{г})} = \text{O}_{2(\text{г})}$ ;  $\Delta H^\circ_{298} = -498,34$  кДж;  $\text{N}_{2(\text{г})} = 2\text{N}_{(\text{г})}$ ;  $\Delta H^\circ_{298} = +945,42$  кДж.

**10.5.** Вычислить  $\Delta H^\circ_{298}$  реакции  $2\text{C}_{(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} = \text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$ , используя следующие термохимические уравнения:

$\text{C}_{(\text{графит})} = \text{C}_{(\text{г})}$ ;  $\Delta H^\circ_{298} = +716,67$  кДж;

$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ ;  $\Delta H^\circ_{298} = -1322,94$  кДж;

$\text{C}_{(\text{графит})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})}$ ;  $\Delta H^\circ_{298} = -393,51$  кДж;

$\text{H}_{2(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ ;  $\Delta H^\circ_{298} = -241,81$  кДж.

# 11. ЭНТРОПИЯ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

## Понятие энтропии

$S$  — функция состояния системы, называемая **энтропией**. Энтропия характеризует меру неупорядоченности (хаотичности) состояния системы. Единицей измерения энтропии является Дж/(моль·К).

## Абсолютная энтропия веществ и изменение энтропии в процессах

При абсолютном нуле температур ( $T = 0$  К) энтропия идеального кристалла любого чистого простого вещества или соединения равна нулю. Равенство нулю  $S$  при 0 К позволяет вычислить абсолютные величины энтропий веществ на основе экспериментальных данных о температурной зависимости теплоемкости.

Изменение энтропии в процессе выражается уравнением

$$\Delta S = \sum S_{(\text{прод})} - \sum S_{(\text{исх})},$$

где  $S_{(\text{прод})}$  и  $S_{(\text{исх})}$  — соответственно абсолютные энтропии продуктов реакции и исходных веществ.

На качественном уровне знак  $\Delta S$  реакции можно оценить по изменению объема системы  $\Delta V$  в результате процесса. Знак  $\Delta V$  определяется по изменению количества вещества газообразных реагентов  $\Delta n_{\text{г}}$ . Так, для реакции  $\text{CaCO}_{3(\text{к})} = \text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$

$$(\Delta n_{\text{г}} = 1) \Delta V > 0,$$

значит,  $\Delta S > 0$ .

Для реакции  $\text{C}_{(\text{графит})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_{4(\text{г})}$

$$(\Delta n_{\text{г}} = -1) \Delta V < 0,$$

следовательно, и  $\Delta S < 0$ .

## Стандартная энтропия

Величины энтропии принято относить к стандартному состоянию. Чаще всего значения  $S$  рассматриваются при  $P = 101,325$  кПа (1 атм) и температуре  $T = 298,15$  К (25 °С). Энтропия в этом случае обозначается  $S^\circ_{298}$  и называется стандартной энтропией при  $T = 298,15$  К. Следует подчеркнуть, что энтропия вещества  $S$  ( $S^\circ$ ) увеличивается при повышении температуры.

## Стандартная энтропия образования

Стандартная энтропия образования  $\Delta S^\circ_{f,298}$  (или  $\Delta S^\circ_{обр,298}$ ) — это изменение энтропии в процессе образования данного вещества (обычно 1 моль), находящегося в стандартном состоянии, из простых веществ, также находящихся в стандартном состоянии.

## Энергия Гиббса

$G$  — функция состояния системы, называемая **энергией Гиббса**. Энергия Гиббса равна

$$G = H - TS.$$

Абсолютное значение энергии Гиббса определить невозможно, однако можно вычислить изменение  $\Delta G$  в результате протекания процесса.

**Критерий самопроизвольного протекания процесса:** в системах, находящихся при  $P, T = \text{const}$ , самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ). При достижении равновесия в системе  $\Delta G = 0$ .

## Стандартная энергия Гиббса образования

Стандартная энергия Гиббса образования  $\Delta G^\circ_{f,298}$  (или  $\Delta G^\circ_{обр,298}$ ) — это изменение энергии Гиббса в процессе образования данного вещества (обычно 1 моль), находящегося в стан-

дартном состоянии, из простых веществ, также находящихся в стандартном состоянии, причем простые вещества присутствуют в наиболее термодинамически устойчивых состояниях при данной температуре.

Для простых веществ, находящихся в термодинамически наиболее устойчивой форме,  $\Delta G^{\circ}_{f,298} = 0$ .

## Энтальпийный, энтропийный фактор и направление процесса

Проанализируем уравнение  $\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T\Delta S^{\circ}_T$ . При низких температурах  $T\Delta S^{\circ}_T$  мало. Поэтому знак  $\Delta G^{\circ}_T$  определяется в основном значением  $\Delta H^{\circ}_T$  (энтальпийный фактор). При высоких температурах  $T\Delta S^{\circ}_T$  — большая величина, знак  $\Delta G^{\circ}_T$  определяется и энтропийным фактором. В зависимости от соотношения энтальпийного ( $\Delta H^{\circ}_T$ ) и энтропийного ( $T\Delta S^{\circ}_T$ ) факторов существует четыре варианта процессов.

1. Если  $\Delta H^{\circ}_T < 0$ ,  $\Delta S^{\circ}_T > 0$ , то  $\Delta G^{\circ}_T < 0$  всегда (процесс может протекать самопроизвольно при любой температуре).

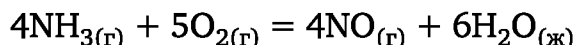
2. Если  $\Delta H^{\circ}_T > 0$ ,  $\Delta S^{\circ}_T < 0$ , то  $\Delta G^{\circ}_T > 0$  всегда (процесс не протекает ни при какой температуре).

3. Если  $\Delta H^{\circ}_T, \Delta S^{\circ}_T > 0$ , то  $\Delta G^{\circ}_T < 0$  при  $T < \Delta H^{\circ}/\Delta S^{\circ}$  (процесс идет при низкой температуре за счет энтальпийного фактора).

4. Если  $\Delta H^{\circ}_T, \Delta S^{\circ}_T < 0$ , то  $\Delta G^{\circ}_T < 0$  при  $T > \Delta H^{\circ}/\Delta S^{\circ}$  (процесс идет при высокой температуре за счет энтропийного фактора).

## Примеры решения задач

**Задача 1.** Используя термодинамические справочные данные, вычислить при 298,15 К изменение энтропии в реакции:



Объяснить знак и величину  $\Delta S^{\circ}$ .

*Решение.* Значения стандартных энтропий исходных веществ и продуктов реакции приведены ниже:

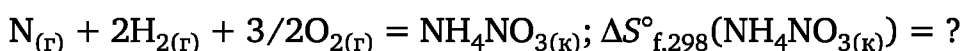
Вещество	$\text{NH}_{3(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{NO}_{(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
$S^{\circ}_{298}$ , Дж/(моль·К)	192,66	205,04	210,64	69,95

$$\Delta S^{\circ}_{\text{х.р.},298} = 4S^{\circ}_{298}(\text{NO}_{(\text{г})}) + 6S^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \\ 4S^{\circ}_{298}(\text{NH}_{3(\text{г})}) - 5S^{\circ}_{298}(\text{O}_{2(\text{г})}) = 4 \cdot 210,64 + \\ + 6 \cdot 69,95 - 4 \cdot 192,66 - 5 \cdot 205,04 = -533,58 \text{ Дж/К}.$$

В данной реакции  $\Delta V < 0$  ( $\Delta n_{\text{г}} = -5$ ), следовательно, и  $\Delta S^{\circ}_{\text{х.р.},298} < 0$ , что и подтверждено расчетом.

**Задача 2.** Используя справочные термодинамические данные, рассчитать стандартную энтропию образования  $\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{к})}$ . Отличается ли стандартная энтропия образования  $\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{к})}$  от стандартной энтропии этого соединения?

*Решение.* Стандартной энтропии образования  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  отвечает изменение энтропии в процессе:



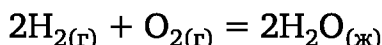
Значения стандартных энтропий исходных веществ и продуктов реакции приведены ниже.

Вещество	$\text{N}_{2(\text{г})}$	$\text{H}_{2(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{к})}$
$S^{\circ}_{298}$ , Дж/(моль·К)	191,50	130,52	205,04	151,04

$$\Delta S^{\circ}_{\text{х.р.},298} = \Delta S^{\circ}_{\text{ф},298}(\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{к})}) = S^{\circ}_{298}(\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{к})}) - \\ - S^{\circ}_{298}(\text{N}_{2(\text{г})}) - 2S^{\circ}_{298}(\text{H}_{2(\text{г})}) - 3/2S^{\circ}_{298}(\text{O}_{2(\text{г})}) = 151,04 - \\ - 191,50 - 2 \cdot 130,52 - 3/2 \cdot 205,04 = -609,06 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Стандартная энтропия образования  $\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{к})}$ , равная  $-609,06$  Дж/(моль·К), отличается от стандартной энтропии нитрата аммония  $S^{\circ}_{298}(\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{к})}) = +151,04$  Дж/(моль·К) и по величине, и по знаку. Следует помнить, что стандартные энтропии веществ  $S^{\circ}_{298}$  всегда больше нуля, в то время как величины  $\Delta S^{\circ}_{\text{ф},298}$ , как правило, знакопеременны.

**Задача 3.** Изменение энергии Гиббса реакции

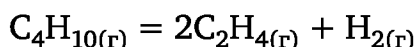


равно  $\Delta G^{\circ}_{298} = -474,46$  кДж. Не проводя термодинамические расчеты, определить, за счет какого фактора (энтальпийного или энтропийного) протекает эта реакция при 298 К и как будет влиять повышение температуры на протекание этой реакции.

*Решение.* Поскольку протекание рассматриваемой реакции сопровождается существенным уменьшением объема

(из 67,2 л (н.у.) исходных веществ образуется 36 мл жидкой воды), изменение энтропии реакции  $\Delta S^\circ < 0$ . Поскольку  $\Delta G^\circ_{298}$  реакции меньше нуля, то она может протекать при температуре 298 К только за счет энтальпийного фактора. Повышение температуры уменьшает равновесный выход воды, поскольку  $T\Delta S^\circ < 0$ .

**Задача 4.** Используя справочные термодинамические данные, определить, может ли при 298,15 К самопроизвольно протекать реакция



Если реакция не будет самопроизвольно протекать при 298,15 К, оценить возможность ее протекания при более высоких температурах.

*Решение.* Значения стандартных энергий Гиббса и энтропий исходных веществ и продуктов реакции приведены ниже:

Вещество	$\text{C}_4\text{H}_{10(\text{г})}$	$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$	$\text{H}_{2(\text{г})}$
$\Delta G^\circ_{\text{f},298}$ , кДж/моль	-17,19	68,14	0
$S^\circ_{298}$ , Дж/(моль·К)	310,12	219,45	130,52

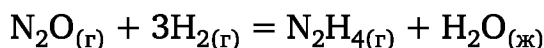
$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{\text{х.р.},298} &= 2\Delta G^\circ_{\text{f},298}(\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}) + \Delta G^\circ_{\text{f},298}(\text{H}_{2(\text{г})}) - \\ &- \Delta G^\circ_{\text{f},298}(\text{C}_4\text{H}_{10(\text{г})}) = 2 \cdot 68,14 + 17,19 = 153,47 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

$\Delta G^\circ_{\text{х.р.},298} > 0$ , следовательно, при  $T = 298,15$  К реакция самопроизвольно протекать не будет.

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{\text{х.р.},298} &= 2S^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}) + S^\circ_{298}(\text{H}_{2(\text{г})}) - S^\circ_{298}(\text{C}_4\text{H}_{10(\text{г})}) = \\ &= 2 \cdot 219,45 + 130,52 - 310,12 = +259,30 \text{ Дж/К.} \end{aligned}$$

Поскольку  $\Delta S^\circ_{\text{х.р.},298} > 0$ , то при температуре  $T > \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$  величина  $\Delta G^\circ_{\text{х.р.},298}$  станет величиной отрицательной и процесс сможет протекать самопроизвольно.

**Задача 5.** Пользуясь справочными данными по  $\Delta G^\circ_{\text{f},298}$  и  $S^\circ_{298}$ , определить  $\Delta H^\circ_{298}$  реакции



*Решение.* Значения стандартных энергий Гиббса образования и энтропий исходных веществ и продуктов реакции приведены ниже.

Вещество	$N_2O_{(r)}$	$H_{2(r)}$	$N_2H_{4(r)}$	$H_2O_{(ж)}$
$\Delta G^\circ_{f,298}$ , кДж/моль	104,12	0	159,10	-237,23
$S^\circ_{298}$ , Дж/(моль·К)	219,83	130,52	238,50	69,95

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{x.p.,298} &= \Delta G^\circ_{f,298}(N_2H_{4(r)}) + \Delta G^\circ_{f,298}(H_2O_{(ж)}) - \\ &\quad - \Delta G^\circ_{f,298}(N_2O_{(r)}) - 3\Delta G^\circ_{f,298}(H_{2(r)}) = \\ &= 159,10 + (-237,23) - 104,12 - 0 = -182,25 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ_{x.p.,298} &= S^\circ_{298}(N_2H_{4(r)}) + S^\circ_{298}(H_2O_{(ж)}) - \\ &\quad - S^\circ_{298}(N_2O_{(r)}) - 3S^\circ_{298}(H_{2(r)}) = \\ &= 238,50 + 69,95 - 219,83 - 3 \cdot 130,52 = -302,94 \text{ Дж/К.}\end{aligned}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}.$$

Подставляя в это уравнение величины  $\Delta H^\circ_{298}$  и  $T\Delta S^\circ_{298}$ , получаем:

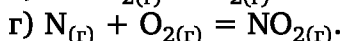
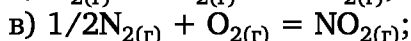
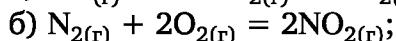
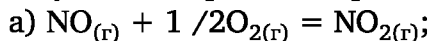
$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{298} &= -182,25 \cdot 10^3 + 298 \cdot (-302,94) = \\ &= -272\,526,12 \text{ Дж} = -272,53 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

Следует подчеркнуть, что поскольку  $\Delta S^\circ_{298}$  выражена в Дж/(моль·К), то при проведении расчетов  $\Delta G^\circ_{298}$  необходимо также выразить в джоулях или величину  $\Delta S^\circ_{298}$  представить в кДж/(моль·К).

## Задачи для самостоятельного решения

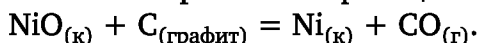
**11.1.** Используя справочные данные, определить стандартную энтропию образования  $\Delta S^\circ_{f,298} NaHCO_{3(к)}$ .

**11.2.** Выбрать процесс, изменение энергии Гиббса которого соответствует стандартной энергии Гиббса образования  $NO_{2(r)}$ :



**11.3.** Используя справочные данные, вычислить при 298,15 К изменение энтропии в реакции:  $2NH_4NO_{3(к)} = 2N_{2(r)} + 4H_2O_{(r)} + O_{2(r)}$ . Объяснить знак и величину  $\Delta S^\circ$  реакции.

**11.4.** Используя справочные данные, определить принципиальную возможность протекания реакции при 298,15 К:



Если реакция не будет самопроизвольно протекать при 298,15 К, оценить возможность ее протекания при более высоких температурах.

**11.5.** Рассчитать стандартную энергию Гиббса образования  $\Delta G_{f,298}^{\circ}$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$ , используя справочные данные о величинах  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$  и  $S_{298}^{\circ}$ .



# 12. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.

## ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

### Понятие химического равновесия

Равновесным считается состояние системы, которое остается неизменным, причем это состояние не обусловлено действием каких-либо внешних сил. Состояние системы реагирующих веществ, при котором скорость прямой реакции становится равной скорости обратной реакции, называется *химическим равновесием*. Такое равновесие называется еще *подвижным* или *динамическим* равновесием.

### Признаки химического равновесия

1. Состояние системы остается неизменным во времени при сохранении внешних условий.
2. Равновесие является динамическим, т. е. обусловлено протеканием прямой и обратной реакций с одинаковыми скоростями.
3. Любое внешнее воздействие вызывает изменение в равновесии системы; если внешнее воздействие снимается, то система снова возвращается в исходное состояние.
4. К состоянию равновесия можно подойти с двух сторон — как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции.
5. В состоянии равновесия энергия Гиббса достигает своего минимального значения.

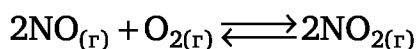
### Принцип Ле Шателье

Влияние изменения внешних условий на положение равновесия определяется *принципом Ле Шателье* (*принципом под-*

вижного равновесия): если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, производить какое-либо внешнее воздействие, то в системе усилится то из направлений процесса, которое ослабляет эффект этого воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении.

Принцип Ле Шателье применим не только к химическим процессам, но и к физическим, таким как кипение, кристаллизация, растворение и т. д.

Рассмотрим влияние различных факторов на химическое равновесие на примере реакции окисления NO:



$$\Delta H^{\circ}_{298} = -113,4 \text{ кДж/моль.}$$

## **Влияние температуры на химическое равновесие**

При повышении температуры равновесие сдвигается в сторону эндотермической реакции, при понижении температуры — в сторону экзотермической реакции.

Степень смещения равновесия определяется абсолютной величиной теплового эффекта: чем больше по абсолютной величине энтальпия реакции  $\Delta H$ , тем значительнее влияние температуры на состояние равновесия.

В рассматриваемой реакции синтеза оксида азота(IV) повышение температуры сместит равновесие в сторону исходных веществ.

## **Влияние давления на химическое равновесие**

Сжатие смещает равновесие в направлении процесса, который сопровождается уменьшением объема газообразных веществ, а понижение давления сдвигает равновесие в противоположную сторону. В рассматриваемом примере в левой части уравнения находится три объема, а в правой — два. Так как увеличение давления благоприятствует процессу, протекающему с уменьшением объема, то при повышении давления равновесие сместится вправо, т. е. в сторону продукта реакции —  $\text{NO}_2$ . Уменьшение давления сместит равновесие в обратную сторону. Следует обратить внимание на то, что если

в уравнении обратимой реакции число молекул газообразных веществ в правой и левой частях равны, то изменение давления не оказывает влияния на положение равновесия.

## **Влияние концентрации на химическое равновесие**

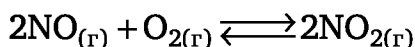
Для рассматриваемой реакции введение в равновесную систему дополнительных количеств NO или O<sub>2</sub> вызывает смещение равновесия в том направлении, при котором концентрация этих веществ уменьшается, следовательно, происходит сдвиг равновесия в сторону образования NO<sub>2</sub>. Увеличение концентрации NO<sub>2</sub> смещает равновесие в сторону исходных веществ.

Катализатор одинаково ускоряет как прямую, так и обратную реакции и поэтому не влияет на смещение химического равновесия.

При введении в равновесную систему (при  $P = \text{const}$ ) инертного газа концентрации реагентов (парциальные давления) уменьшаются. Поскольку рассматриваемый процесс окисления NO идет с уменьшением объема, то при добавлении инертного газа равновесие сместится влево.

## **Константа химического равновесия**

Для химической реакции



константа химической реакции  $K_c$  есть отношение

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}. \quad (12.1)$$

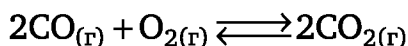
В этом уравнении в квадратных скобках — концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, т. е. равновесные концентрации веществ.

Константа химического равновесия связана с изменением энергии Гиббса уравнением

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K. \quad (12.2)$$

## Примеры решения задач

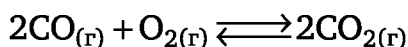
**Задача 1.** При некоторой температуре равновесные концентрации в системе



составляли:  $[\text{CO}] = 0,2$  моль/л,  $[\text{O}_2] = 0,32$  моль/л,  $[\text{CO}_2] = 0,16$  моль/л. Определить константу равновесия при этой температуре и исходные концентрации CO и O<sub>2</sub>, если исходная смесь не содержала CO<sub>2</sub>.

*Решение.*

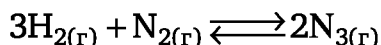
$$K = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,16^2}{0,2^2 \cdot 0,32} = 2.$$



Вещество	CO	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
$c_{\text{исходн}}$ , моль/л	0,52	0,48	0
$c_{\text{прореагир}}$ , моль/л	0,32	0,16	0,16
$c_{\text{равн}}$ , моль/л	0,2	0,32	0,16

Во второй строке под  $c_{\text{прореагир}}$  понимается концентрация прореагировавших исходных веществ и концентрация образующегося CO<sub>2</sub>, причем,  $c_{\text{исходн}} = c_{\text{прореагир}} + c_{\text{равн}}$ .

**Задача 2.** Используя справочные данные, рассчитать константу равновесия процесса



при 298 К.

*Решение.*

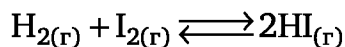
$$\Delta G^\circ_{298} = 2 \cdot (-16,71) \text{ кДж} = -33,42 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K.$$

$$\ln K = 33,42 \cdot 10^3 / (8,314 \cdot 298) = 13,489.$$

$$K = 7,21 \cdot 10^5.$$

**Задача 3.** Определить равновесную концентрацию HI в системе



если при некоторой температуре константа равновесия равна 4, а исходные концентрации  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  и  $\text{HI}$  равны, соответственно, 1, 2 и 0 моль/л.

**Решение.** Пусть к некоторому моменту времени прореагировало  $x$  моль/л  $\text{H}_2$ .

Вещество	$\text{H}_2$	$\text{I}_2$	$\text{HI}$
$c_{\text{исходн}}, \text{ моль/л}$	1	2	0
$c_{\text{прореагир}}, \text{ моль/л}$	$x$	$x$	$2x$
$c_{\text{равн}}, \text{ моль/л}$	$1 - x$	$2 - x$	$2x$

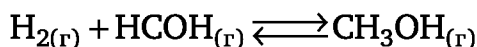
Тогда,

$$K = \frac{(2x)^2}{(1-x) \cdot (2-x)} = 4.$$

Решая это уравнение, получаем  $x = 0,67$ .

Значит, равновесная концентрация  $\text{HI}$  равна  $2 - 0,67 = 1,34$  моль/л.

**Задача 4.** Используя справочные данные, определить температуру, при которой константа равновесия процесса:



становится равной 1. Принять, что  $\Delta H^\circ_\tau \approx \Delta H^\circ_{298}$ , а  $\Delta S^\circ_T \approx \Delta S^\circ_{298}$ .

**Решение.**

Если  $K = 1$ , то  $\Delta G^\circ_T = -RT \ln K = 0$ ;

$$\Delta G^\circ_T \approx \Delta H^\circ_{298} - T \Delta S^\circ_{298}.$$

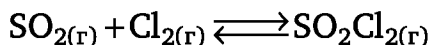
$$\text{Тогда } T = \frac{\Delta H^\circ_{298}}{\Delta S^\circ_{298}};$$

$$\Delta H^\circ_{298} = -202 - (-115,9) = -86,1 \text{ кДж} = -86,1 \cdot 10^3 \text{ Дж};$$

$$\Delta S^\circ_{298} = 239,7 - 218,7 - 130,52 = -109,52 \text{ Дж/К};$$

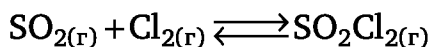
$$T = \frac{86,1 \cdot 10^3}{109,52} = 786,16 \text{ К}.$$

**Задача 5.** Для реакции



при некоторой температуре константа равновесия равна 4. Определить равновесную концентрацию  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , если исходные концентрации  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  равны 2, 2 и 1 моль/л соответственно.

*Решение.* Пусть к некоторому моменту времени прореагировало  $x$  моль/л  $\text{SO}_2$ .



Вещество	$\text{SO}_2$	$\text{Cl}_2$	$\text{SO}_2\text{Cl}_2$
$c_{\text{исходн}}$ , моль/л	2	2	1
$c_{\text{прореагир}}$ , моль/л	$x$	$x$	$x$
$c_{\text{равн}}$ , моль/л	$2 - x$	$2 - x$	$x + 1$

Тогда получаем:

$$K = \frac{x + 1}{(2 - x) \cdot (2 - x)} = 4.$$

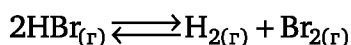
Решая это уравнение, находим:  $x_1 = 3$  и  $x_2 = 1,25$ . Но  $x_1 = 3$  не удовлетворяет условию задачи. Следовательно,  $[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = 1,25 + 1 = 2,25$  моль/л.

## Задачи для самостоятельного решения

**12.1.** В какой из приведенных реакций повышение давления сместит равновесие вправо? Ответ обосновать.

- 1)  $2\text{NH}_{3(\text{г})} \rightleftharpoons 3\text{H}_{2(\text{г})} + \text{N}_{2(\text{г})}$
- 2)  $\text{ZnCO}_{3(\text{к})} \rightleftharpoons \text{ZnO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$
- 3)  $2\text{HBr}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{г})} + \text{Br}_{2(\text{ж})}$
- 4)  $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{графит})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})}$

**12.2.** При некоторой температуре равновесные концентрации в системе



составляли:  $[\text{HBr}] = 0,3$  моль/л,  $[\text{H}_2] = 0,6$  моль/л,  $[\text{Br}_2] = 0,6$  моль/л. Определить константу равновесия и исходную концентрацию  $\text{HBr}$ .

**12.3.** Для реакции  $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{S}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$  при некоторой температуре константа равновесия равна 2. Определить равновесные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{S}$ , если исходные концентрации  $\text{H}_2$ ,  $\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  равны, соответственно, 2, 3 и 0 моль/л.

**12.4.** Используя справочные данные, вычислить температуру, при которой константа равновесия процесса  $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{графит})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{г})}$  становится равной единице. Принять, что  $\Delta H^\circ_T \approx \Delta H^\circ_{298}$ , а  $\Delta S^\circ_T \approx \Delta S^\circ_{298}$ .

**12.5.** Используя справочные данные, рассчитать константу равновесия процесса  $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$  при 298 К.

## 13. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Вещества, которые в растворах или расплавах полностью или частично распадаются на ионы, называются *электролитами*.

Степень диссоциации  $\alpha$  — это отношение числа молекул, распавшихся на ионы  $N'$ , к общему числу растворенных молекул  $N$ :

$$\alpha = \frac{N'}{N}. \quad (13.1)$$

Степень диссоциации выражают в процентах или в долях единицы. Если  $\alpha = 0$ , то диссоциация отсутствует и вещество не является электролитом. В случае если  $\alpha = 1$ , электролит полностью распадается на ионы.

### Классификация электролитов

Согласно современным представлениям теории растворов все электролиты делятся на два класса: ассоциированные (слабые) и неассоциированные (сильные). Неассоциированные электролиты в разбавленных растворах практически полностью диссоциированы на ионы. Для этого класса электролитов  $\alpha$  близко к единице (к 100 %). Неассоциированными электролитами являются, например,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в разбавленных водных растворах.

Ассоциированные электролиты подразделяются на три типа.

1. *Слабые электролиты* существуют в растворах как в виде ионов, так и в виде недиссоциированных молекул. Примерами ассоциированных электролитов этой группы являются, в частности,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в водных растворах.

2. *Ионные ассоциаты* образуются в растворах путем ассоциации простых ионов за счет электростатического взаимодействия. Ионные ассоциаты возникают в концентрированных



растворах хорошо растворимых электролитов. В результате в растворе находятся как простые ионы, так и ионные ассоциаты. Например, в концентрированном водном растворе KCl образуются простые ионы  $K^+$ ,  $Cl^-$ , а также возможно образование ионных пар ( $K^+Cl^-$ ), ионных тройников ( $K_2Cl^+$ ,  $KCl_2^-$ ) и ионных квадруполь ( $K_2Cl_2$ ,  $KCl_3^{2-}$ ,  $K_3Cl^{2+}$ ).

3. *Комплексные соединения* (как ионные, так и молекулярные), внутренняя сфера которых ступенчато диссоциирует на ионные и (или) молекулярные частицы. Примеры комплексных ионов:  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3+}$ ,  $[Cr(H_2O)_3Cl_2]^+$ .

При таком подходе один и тот же электролит может относиться к различным типам в зависимости от концентрации раствора, вида растворителя и температуры. Подтверждением этому являются данные, приведенные в табл. 13.1.

Таблица 13.1

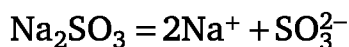
**Характеристика растворов KI в различных растворителях**

Концентрация электролита $c$ , моль/л	Температура $t$ , °C	Растворитель	Тип электролита
0,01	25	H <sub>2</sub> O	Неассоциированный (сильный)
5	25	H <sub>2</sub> O	Ионный ассоциат
0,001	25	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Ассоциированный (слабый)

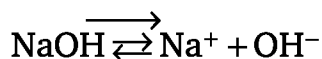
Приблизенно, для качественных рассуждений можно пользоваться устаревшим делением электролитов на сильные и слабые. Выделение группы электролитов «средней силы» не имеет смысла. Эти электролиты являются ассоциированными. К слабым электролитам обычно относят электролиты, степень диссоциации которых мала ( $\alpha \ll 1$ ).

Таким образом, к сильным электролитам относятся разбавленные водные растворы почти всех хорошо растворимых в воде солей, многие разбавленные водные растворы минеральных кислот (HCl, HBr, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> и др.), разбавленные водные растворы гидроксидов щелочных металлов. К слабым электролитам принадлежат все органические кислоты в водных растворах, некоторые водные растворы неорганических кислот, например H<sub>2</sub>S, HCN, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, HClO и др. К слабым электролитам относится и вода.

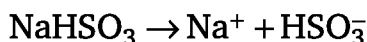
Уравнение реакции диссоциации сильного электролита можно представить следующим образом. Между правой и левой частями уравнения реакции диссоциации сильного электролита ставится стрелка или знак равенства:



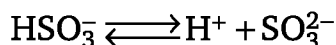
Допускается также ставить знак обратимости, однако в этом случае указывается направление, в котором смещается равновесие диссоциации, или указывается, что  $\alpha \rightarrow 1$ . Например:



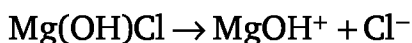
Диссоциация кислых и основных солей в разбавленных водных растворах протекает следующим образом:



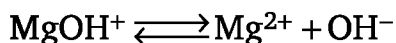
Анион кислой соли будет диссоциировать в незначительной степени, поскольку является ассоциированным электролитом:



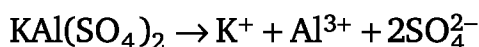
Аналогичным образом происходит диссоциация основных солей:



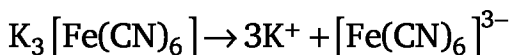
Катион основной соли подвергается дальнейшей диссоциации как слабый электролит:



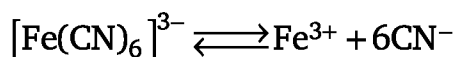
Двойные соли в разбавленных водных растворах рассматриваются как неассоциированные электролиты:



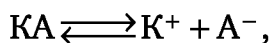
Комплексные соединения в разбавленных водных растворах практически полностью диссоциируют на внешнюю и внутреннюю сферы:



В свою очередь, комплексный ион в незначительной степени подвергается дальнейшей диссоциации:



При растворении слабого электролита АК в растворе устанавливается равновесие:



которое количественно описывается величиной константы равновесия  $K_d$ , называемой константой диссоциации:

$$K_d = \frac{[\text{K}^+][\text{A}^-]}{[\text{KA}]}. \quad (13.2)$$

Константа диссоциации характеризует способность электролита диссоциировать на ионы. Чем больше константа диссоциации, тем больше ионов в растворе слабого электролита. Например, в растворе азотистой кислоты  $\text{HNO}_2$  ионов  $\text{H}^+$  больше, чем в растворе синильной кислоты  $\text{HCN}$ , поскольку  $K_{\text{HNO}_2} = 4,6 \cdot 10^{-4}$ , а  $K_{\text{HCN}} = 4,9 \cdot 10^{-10}$ .

Для слабых I-I электролитов ( $\text{HCN}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) величина константы диссоциации  $K_d$  связана со степенью диссоциации  $\alpha$  и концентрацией электролита  $c$  уравнением Оствальда:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (13.3)$$

Для практических расчетов при условии, что  $\alpha \ll 1$ , используется приближенное уравнение:

$$K_d \approx \alpha^2 c. \quad (13.4)$$

Поскольку процесс диссоциации слабого электролита обратим, то к нему применим принцип Ле Шателье. В частности, добавление  $\text{CH}_3\text{COONa}$  к водному раствору  $\text{CH}_3\text{COOH}$  вызовет подавление собственной диссоциации уксусной кислоты и уменьшение концентрации протонов. Таким образом, добавление в раствор ассоциированного электролита веществ, содержащих одноименные ионы, уменьшает его степень диссоциации.

Следует отметить, что константа диссоциации слабого электролита связана с изменением энергии Гиббса в процессе диссоциации этого электролита соотношением:

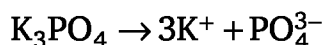
$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_d. \quad (13.5)$$

Уравнение (13.5) используется для расчета констант диссоциации слабых электролитов по термодинамическим данным.

## Примеры решения задач

**Задача 1.** Определить концентрацию ионов калия и фосфат-ионов в 0,025 М растворе  $K_3PO_4$ .

*Решение.*  $K_3PO_4$  — сильный электролит и в водном растворе диссоциирован нацело:



Следовательно, концентрации ионов  $K^+$  и  $PO_4^{3-}$  равны соответственно 0,075 М и 0,025 М.

**Задача 2.** Определить степень диссоциации  $\alpha_d$  и концентрацию ионов  $OH^-$  (моль/л) в 0,03 М растворе  $NH_4OH$  при 298 К, если при указанной температуре  $K_{d(NH_4OH)} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ .

*Решение.* Уравнение диссоциации электролита:  $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ . Концентрации ионов:  $[NH_4^+] = c\alpha$ ;  $[OH^-] = c\alpha$ , где  $c$  — исходная концентрация  $NH_4OH$ , моль/л. Следовательно:

$$K_d = \frac{c\alpha_d \cdot c\alpha_d}{c - c\alpha_d} = \frac{c\alpha_d^2}{1 - \alpha_d}.$$

Поскольку  $\alpha \ll 1$ , то  $K_d \approx c\alpha^2$ . Константа диссоциации

$$K_d = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

зависит от температуры и от природы растворителя, но не зависит от концентрации растворов  $NH_4OH$ . Закон разбавления Оствальда выражает зависимость  $\alpha$  слабого электролита от концентрации.

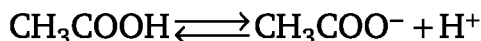
$$\alpha_d \approx \sqrt{\frac{K_{дисс}}{c}} = \sqrt{\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,03}} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ или } 2,4 \, \%.$$

$$\alpha_d = \frac{[\text{OH}^-]}{c},$$

откуда  $[\text{OH}^-] = 2,4 \cdot 10^{-2} \cdot 0,03 = 7,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

**Задача 3.** Определить константу диссоциации уксусной кислоты, если степень диссоциации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в 0,002 М растворе равна 9,4 %.

*Решение.* Уравнение диссоциации кислоты:



$$\alpha_d = \frac{[\text{H}^+]}{c_{\text{исх}}(\text{CH}_3\text{COOH})},$$

откуда  $[\text{H}^+] = 9,4 \cdot 10^{-2} \cdot 0,002 = 1,88 \cdot 10^{-4}$  М.

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Так как  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$  и  $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx c_{\text{исх}}(\text{CH}_3\text{COOH})$ , то

$$K_d = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{исх}}(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{(1,88 \cdot 10^{-4})^2}{0,002} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Константу диссоциации можно также найти по формуле  $K_d \approx c\alpha^2$ .

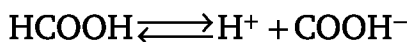
**Задача 4.** Константа диссоциации  $\text{HNO}_2$  при 298 К равна  $4,6 \cdot 10^{-4}$ . Найти концентрацию азотистой кислоты, при которой степень диссоциации  $\text{HNO}_2$  равна 5 %.

*Решение.*

$K_d \approx c\alpha^2$ , откуда получаем  $c_{\text{исх}}(\text{HNO}_2) = 4,6 \cdot 10^{-4} / (5 \times 10^{-2})^2 = 0,184$  М.

**Задача 5.** На основе справочных данных рассчитать константу диссоциации муравьиной кислоты при 298 К.

*Решение.* Уравнение диссоциации муравьиной кислоты



В «Кратком справочнике физико-химических величин» под редакцией А. А. Равделя и А. М. Пономаревой приведены зна-

чения энергий Гиббса образований ионов в растворе, а также гипотетически недиссоциированных молекул. Значения энергий Гиббса для муравьиной кислоты и ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{COOH}^-$  в водном растворе приведены ниже:

Вещество, ион	$\text{HCOOH}$	$\text{H}^+$	$\text{COOH}^-$
$\Delta G^\circ_{f,298}$ , кДж/моль	-373,0	0	-351,5

Изменение энергии Гиббса процесса диссоциации равно

$$\Delta G^\circ_T = -351,5 - (-373,0) = 21,5 \text{ кДж/моль.}$$

Для расчета константы диссоциации используем уравнение (13.5). Из этого уравнения получаем:  $\ln K_d = -\Delta G^\circ_T / RT = -21\,500 / (8,31 \cdot 298) = -8,68$ . Откуда находим:  $K_d = 1,7 \cdot 10^{-4}$ .

## Задачи для самостоятельного решения

**13.1.** Степень диссоциации муравьиной кислоты в водном растворе увеличится при:

- уменьшении концентрации  $\text{HCOOH}$ ;
- увеличении концентрации  $\text{HCOOH}$ ;
- добавлении в раствор муравьиной кислоты  $\text{HCOONa}$ ;
- добавлении в раствор муравьиной кислоты  $\text{HCl}$ .

**13.2.** Определить концентрацию:

- ионов  $\text{NH}_4^+$  в 0,03 М растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ;
- ионов водорода в 6 мас. % растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , плотность которого составляет 1,038 г/мл;
- гидроксид-ионов в 0,15 М растворе  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

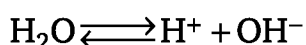
**13.3.** Константа диссоциации хлорноватистой кислоты равна  $5 \cdot 10^{-8}$ . Определить концентрацию  $\text{HClO}$ , при которой степень диссоциации  $\text{HClO}$  равна 0,5 %, и концентрацию ионов  $\text{H}^+$  в этом растворе.

**13.4.** Вычислить объем воды, который необходимо добавить к 50 мл 0,02 М раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , чтобы степень диссоциации  $\text{NH}_4\text{OH}$  увеличилась в 10 раз, если  $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$ .

**13.5.** Определить степень диссоциации азотистой кислоты в 0,25 М растворе при 298 К, если при указанной температуре  $K_d(\text{HNO}_2) = 4,6 \cdot 10^{-4}$ .

## 14. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Равновесие процесса диссоциации воды



описывается константой  $K_w$ , которая носит название «ионное произведение воды» Ионное произведение воды равно

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]. \quad (14.1)$$

Для разбавленных водных растворов ионное произведение воды не зависит от состава раствора и постоянно при данной температуре. Так,  $K_w = 10^{-14}$  для воды, миллимолярных растворов  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KOH}$  при  $T = 298 \text{ K}$ . Строго говоря, постоянство  $K_w$  справедливо в случае, когда аналитические концентрации ионов заменены их активностями (лишь для малых концентраций  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  значения концентрации и активности практически совпадают).

Процесс диссоциации  $\text{H}_2\text{O}$  идет с поглощением теплоты, поэтому при повышении температуры в интервале от 0 до 100 °C величина  $K_w$  увеличивается.

Для практических целей удобно пользоваться не концентрацией ионов водорода, а ее водородным показателем — отрицательным десятичным логарифмом — pH. Величина pH равна:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (14.2)$$

Как выше отмечалось, более строгим является уравнение  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ , где  $a_{\text{H}^+}$  — активность ионов водорода. Однако для практических целей при расчете pH разбавленных растворов обычно используется уравнение (14.2). При этом

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14, \quad (14.3)$$

где  $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$ .

Для нейтральных растворов  $\text{pH} = 7$ , для кислых растворов  $\text{pH} < 7$ , а для щелочных растворов  $\text{pH} > 7$ . В аналитической практике редко приходится работать с растворами,  $\text{pH}$  которых выходит из интервала 0—14. Тем не менее, в сильнощелочной среде  $\text{pH}$  может быть немного больше 14, а в очень кислой среде может принимать отрицательные значения.

## Примеры решения задач

**Задача 1.** Вычислить  $\text{pH}$  0,001 М растворов  $\text{HCl}$  и  $\text{KOH}$ .

*Решение.*  $\text{HCl}$  и  $\text{KOH}$  являются сильными электролитами и в разбавленных растворах практически полностью диссоциируют на ионы. В растворе  $\text{HCl}$ :  $[\text{H}^+] = 0,001$  моль/л;  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,001 = 3$ .

В растворе  $\text{KOH}$ :  $[\text{OH}^-] = 0,001$  моль/л;  $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 0,001 = 3$ ;  $\text{pH} = 14 - 3 = 11$ .

**Задача 2.** Рассчитать  $\text{pH}$  раствора  $\text{KOH}$ , 350 мл которого содержат 0,0035 моль  $\text{KOH}$ .

*Решение.*



$$c_{\text{M}}(\text{KOH}) = 0,0035 : 0,35 = 0,01 \text{ М}; \quad c_{\text{M}}(\text{KOH}) = [\text{OH}^-].$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 0,01 = 2; \quad \text{pOH} + \text{pH} = 14; \quad \text{pH} = 14 - 2 = 12.$$

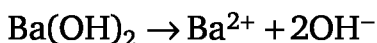
или

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 0,01 = 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = -\lg 10^{-12} = 12.$$

**Задача 3.** Вычислить молярную концентрацию раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , если  $\text{pH}$  раствора составляет 12 при 298 К.

*Решение.*



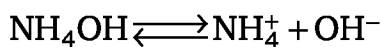
$$\text{pOH} = 14 - 12 = 2.$$

$$-\lg[\text{OH}^-] = 2, \text{ откуда } [\text{OH}^-] = 0,01 \text{ М. } c_{\text{M}}(\text{Ba}(\text{OH})_2) = [\text{OH}^-] / 2 = 0,01 / 2 = 0,005 \text{ М.}$$

**Задача 4.** Рассчитать степень диссоциации и  $\text{pH}$  0,01 М водного раствора аммиака при 298 К, если константа диссоциации  $\text{NH}_4\text{OH}$  при указанной температуре равна  $1,76 \cdot 10^{-5}$ .



*Решение.*



$$K_d = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Поскольку

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] \text{ и } c_M(\text{NH}_4\text{OH}) \approx [\text{NH}_4\text{OH}],$$

то

$$K_d = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_M(\text{NH}_4\text{OH})}$$

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_{\text{дисс}} \cdot c_M(\text{NH}_4\text{OH})} = \\ &= \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 4,2 \cdot 10^{-4} = 2,4 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 2,4 \cdot 10^{-11} = 10,6.$$

$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{c_M(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{4,2 \cdot 10^{-4}}{0,01} = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ или } 4,2 \%$$

**Задача 5.** К 1 л 0,01 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавили 6 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Определить pH полученного раствора при  $T = 298 \text{ К}$ , если при указанной температуре  $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .

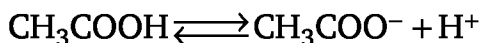
*Решение.*

Присутствие в растворе  $\text{CH}_3\text{COOH}$  сильного электролита  $\text{CH}_3\text{COONa}$  приводит к сдвигу равновесия диссоциации уксусной кислоты влево в силу действия принципа Ле Шателье. В результате степень диссоциации уксусной кислоты уменьшается.

$$n(\text{CH}_3\text{COONa}) = 6 : 82 = 0,073 \text{ моль.}$$

$c_M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,073 / 1 = 0,073 \text{ М}$  (считаем, что объем раствора после добавления 6 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  не изменился).

Ацетат-ионы в растворе образуются как за счет диссоциации уксусной кислоты:



$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

так и за счет диссоциации  $\text{CH}_3\text{COONa}$ :



Поскольку  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в растворе диссоциирован нацело, то концентрацией ацетат-ионов, образующихся при диссоциации уксусной кислоты, можно пренебречь, так как она мала по сравнению с величиной 0,073 моль/л. Принимаем, что

$$c_M(\text{CH}_3\text{COONa}) = [\text{CH}_3\text{COO}^-];$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_M(\text{CH}_3\text{COOH}).$$

Следовательно,

$$[\text{H}^+] = \frac{K_d \cdot c_M(\text{CH}_3\text{COOH})}{c_M(\text{CH}_3\text{COONa})}.$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01}{0,073} = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = -\lg 2,4 \cdot 10^{-6} = 5,6.$$

## Задачи для самостоятельного решения

**14.1.** Определите, сколько граммов  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  необходимо растворить в 5 л воды, чтобы pH раствора стал равен 10.

**14.2.** Определить pH раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , титр которого равен 0,005 г/см<sup>3</sup>.

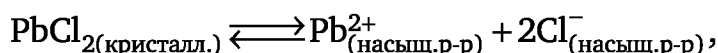
**14.3.** Степень диссоциации муравьиной кислоты в 0,34 М растворе составляет 2,3 %. Определить константу диссоциации  $\text{HCOOH}$  и pH этого раствора.

**14.4.** Вычислить pH 0,01 М раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , содержащего в 1 л 0,02 моль  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при 298 К, если при указанной температуре  $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$ .

**14.5.** Как изменится pH, если к 0,2 М раствору циановодородной (синильной) кислоты добавить 5 мл 1 мас. % раствора KCN, плотность которого равна 1,01 г/см<sup>3</sup>? Константа диссоциации HCN при 298 К составляет  $4,9 \cdot 10^{-10}$ .

## 15. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

В насыщенных водных растворах малорастворимых соединений устанавливается равновесие:



которое описывается константой равновесия, называемой *произведением растворимости* (ПР). Величина ПР равна:

$$\text{ПР} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^{-}]^2.$$

Понятие ПР используется только при описании гетерогенных равновесий в насыщенных растворах малорастворимых сильных электролитов и их твердых фаз. Растворимость вещества равна его концентрации в насыщенном растворе. Насыщенный раствор находится в равновесии с кристаллической фазой.

ПР связано с изменением энергии Гиббса процесса уравнением:

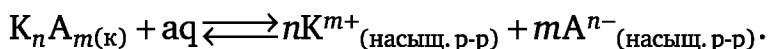
$$\Delta G^{\circ}_T = -RT \ln \text{ПР}, \quad (15.1)$$

которое используется для расчетов ПР по термодинамическим данным.

Чем меньше величина ПР, тем в меньшей степени осуществляется переход вещества в раствор. Так,  $\text{PbCl}_2$  более растворим, чем  $\text{PbI}_2$  (при 25 °С  $\text{ПР}(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ,  $\text{ПР}(\text{PbI}_2) = 8,2 \cdot 10^{-9}$ ), поэтому количественно осаждают ионы  $\text{Pb}^{2+}$  лучше в виде иодида, а не хлорида свинца.

Из определенной опытным путем растворимости соединения можно рассчитать ПР и, наоборот, зная ПР соединения, можно рассчитать его растворимость в воде.

Рассмотрим растворение малорастворимого электролита  $\text{K}_n\text{A}_m$ . В насыщенном растворе этого электролита имеет место равновесие:



Произведение растворимости  $K_n A_m$  запишется в виде:

$$ПР = [K^{m+}]^n [A^{n-}]^m. \quad (15.2)$$

Если обозначить растворимость электролита буквой  $P$ , то концентрации катионов и анионов в насыщенном растворе составят:

$$[K] = nP; [A^{n-}] = mP.$$

В результате для величины ПР получаем

$$ПР = [nP]^n [mP]^m = n^n m^m P^{n+m}. \quad (15.3)$$

Растворимость симметричных электролитов (содержащих равнозарядные ионы, например  $AgCl$ ,  $BaSO_4$ ,  $AlPO_4$ ) рассчитывается как корень квадратный из ПР. В общем же случае для электролита  $K_n A_m$  растворимость  $P$  находится по формуле

$$P = \sqrt[n+m]{\frac{ПР}{n^n m^m}}. \quad (15.4)$$

Добавление в раствор малорастворимого электролита, например  $AgCl$ , веществ, содержащих одноименные ионы, в частности  $BaCl$  или  $AgNO_3$ , приводит к уменьшению растворимости этого электролита.

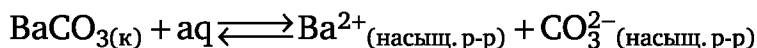
## Примеры решения задач

**Задача 1.** Рассчитать произведение растворимости карбоната бария, если известно, что при 298 К в 100 мл его насыщенного раствора содержится  $1,38 \cdot 10^{-3}$  г  $BaCO_3$ .

*Решение.*  $M(BaCO_3) = 197$  г/моль. Растворимость  $P$  карбоната бария равна

$$P = \frac{1,38 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{197 \cdot 100} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

В насыщенном растворе карбоната бария



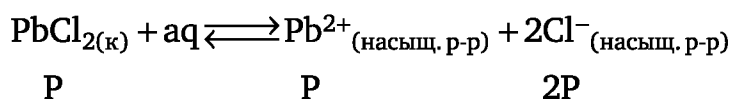
концентрации ионов бария и карбонат-ионов равны. Следовательно,  $[Ba^{2+}] = [CO_3^{2-}] = 7 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Таким образом, рас-

творимость Р карбоната бария равна  $7 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Величина ПР составит:

$$\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = \text{P} \cdot \text{P} = (7 \cdot 10^{-5})^2 = 4,9 \cdot 10^{-9}.$$

**Задача 2.** Вычислить растворимость  $\text{PbCl}_2$  в воде (моль/л и г/л), если произведение растворимости при 298 К для этой соли равно  $1,6 \cdot 10^{-5}$ .

*Решение.* Примем растворимость  $\text{PbCl}_2$  за Р моль/л, тогда концентрации ионов соли в растворе составят:



Растворимость  $\text{PbCl}_2$  равна концентрации ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в растворе, концентрация хлорид-ионов в два раза больше:  $[\text{Cl}^{-}] = 2[\text{Pb}^{2+}]$ .

$$\text{ПР}(\text{PbCl}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^2 = \text{P}(2\text{Р})^2 = 1,6 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{Р}(\text{PbCl}_2) = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Р}(\text{PbCl}_2) = 278 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ г/л,}$$

где  $\text{М}(\text{PbCl}_2) = 278 \text{ г/моль}$ .

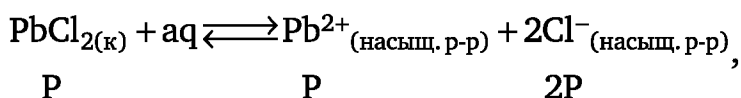
В этой задаче следует обратить внимание на то, что в квадрат возводится удвоенное значение растворимости:  $(2\text{Р})^2$ , т. е. растворимость умножается на стехиометрический коэффициент, и полученная величина возводится в степень, равную стехиометрическому коэффициенту.

**Задача 3.** Вычислить растворимость (моль/л)  $\text{PbCl}_2$  в 0,1 М растворе  $\text{KCl}$ , если  $\text{ПР}(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$  при 298 К.

*Решение.* Суммарная концентрация хлорид-ионов составляет

$$[\text{Cl}^{-}] = (2\text{Р} + 0,1) \text{ моль/л.}$$

Хлорид-ионы образуются при диссоциации  $\text{PbCl}_2$ . В его насыщенном растворе:



а также за счет диссоциации неассоциированного электролита  $\text{KCl}$  в его 0,1 М растворе:



Запишем выражение для  $\text{ПР}(\text{PbCl}_2)$ :  $\text{ПР} = \text{P} (2\text{P} + 0,1)^2$ . Слагаемым  $2\text{P}$  по сравнению со вторым слагаемым  $0,1$  можно пренебречь. Следовательно,  $\text{ПР} = \text{P}(0,1)^2$ . Растворимость  $\text{PbCl}_2$ , равная концентрации ионов  $\text{Pb}^{2+}$ , составляет  $\text{P} = 1,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

В воде растворимость  $\text{PbCl}_2$  равна  $1,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л (см. предыдущую задачу), в растворе  $\text{KCl}$  растворимость  $\text{PbCl}_2$  уменьшилась и составила  $1,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

**Задача 4.** Смешали 100 мл 0,01 н раствора  $\text{CuCl}_2$  и 300 мл 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ . Выпадет ли осадок сульфида меди, если  $\text{ПР}(\text{CuS}) = 6,3 \cdot 10^{-36}$ ? Принять, что соли в растворе диссоциированы полностью и объем полученного раствора равен 400 мл.

*Решение.* Осадок выпадет, если  $[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] > \text{ПР}(\text{CuS})$ , т. е. если произведение концентраций ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{S}^{2-}$  в растворе будет больше  $\text{ПР}$ , то раствор окажется пересыщенным и из него будет выпадать осадок.

Молярные концентрации растворов равны:

$$c_{\text{M}}(\text{CuCl}_2) = 1/2 \cdot 0,01 = 0,005 \text{ M};$$

$$c_{\text{M}}(\text{Na}_2\text{S}) = 1/2 \cdot 0,1 = 0,05 \text{ M}.$$

До смешения растворов:  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,005 \text{ M}$ ,  $[\text{S}^{2-}] = 0,05 \text{ M}$ .

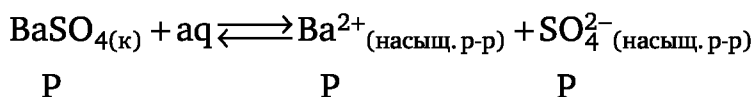
После смешения растворов концентрации ионов изменятся и станут равными:  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,005 \cdot 0,1 : 0,4 = 0,00125 \text{ M}$ ;  $[\text{S}^{2-}] = 0,05 \cdot 0,3 : 0,4 = 0,0375 \text{ M}$ . Следовательно, произведение концентраций ионов равно

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0,00125 \cdot 0,0375 = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}^2.$$

Поскольку  $[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 4,7 \cdot 10^{-5} \gg 6,3 \cdot 10^{-36}$ , то осадок выпадет.

**Задача 5.** При 298 К произведение растворимости  $\text{BaSO}_4$  равно  $1 \cdot 10^{-10}$ . Определить, в каком объеме воды растворится 1 г сульфата бария.

*Решение.* Примем растворимость  $\text{BaSO}_4$  за  $\text{P}$  моль/л, тогда концентрации ионов соли в растворе составят:



Растворимость  $\text{BaSO}_4$  равна концентрации ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в растворе:  $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$ .

$$\text{PP}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = P \cdot P = 1 \cdot 10^{-10}.$$

$$P(\text{BaSO}_4) = \sqrt{1 \cdot 10^{-10}} = 10^{-5} \text{ моль/л или } 233 \cdot 10^{-5} = 2,33 \times 10^{-3} \text{ г/л, где } M(\text{BaSO}_4) = 233 \text{ г/моль.}$$

Следовательно, 1 г  $\text{BaSO}_4$  растворяются в  $1 / (2,33 \cdot 10^{-3}) = 429,2$  л воды.

## Задачи для самостоятельного решения

15.1. Вычислить растворимость  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  в воде (моль/л и г/л), если произведение растворимости при 298 К для этой соли равно  $1,2 \cdot 10^{-5}$ .

15.2. Вычислить растворимость (моль/л)  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в 0,15 М растворе  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , если  $\text{PP}(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 1,22 \cdot 10^{-16}$  при 298 К.

15.3. Смешали 150 мл 0,1 н раствора  $\text{FeCl}_2$  и 350 мл 0,01 М раствора  $\text{NaOH}$ . Выпадет ли осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , если  $\text{PP}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 1,6 \cdot 10^{-15}$ ? Принять, что объем полученного раствора равен 500 мл (осаждение гидроксида проводят в инертной атмосфере).

15.4. При 298 К произведение растворимости  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  равно  $4,7 \cdot 10^{-12}$ . Определить, сколько граммов  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  можно растворить в 100 л воды при этой температуре.

15.5. При 298 К растворимость  $\text{PbS}$  в 0,015 М водном растворе  $\text{K}_2\text{S}$  равна  $4,1 \cdot 10^{-26}$  моль/л. Определить  $\Delta G^\circ_{298}$  процесса растворения  $\text{PbS}$ .

## 16. ГИДРОЛИЗ

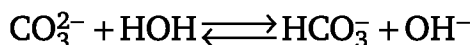
*Гидролиз* — обменная реакция взаимодействия растворенного вещества (например, соли) с водой. Гидролиз происходит в тех случаях, когда ионы соли способны образовывать с  $\text{H}^+$ - и  $\text{OH}^-$ -ионами воды малодиссоциированные электролиты.

### Примеры обратимого гидролиза

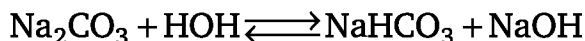
Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, например  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{KCN}$ , гидролизуются по аниону:



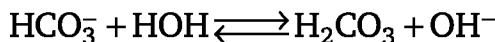
Гидролиз солей многоосновных кислот протекает ступенчато.  
1-я ступень:



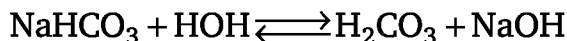
или в молекулярной форме



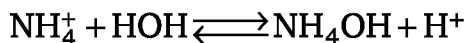
2-я ступень:



или в молекулярной форме:



Продукты гидролиза по первой ступени подавляют вторую ступень гидролиза, в результате вторая ступень гидролиза протекает незначительно. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, например  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , гидролизуются по катиону:



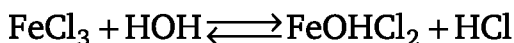
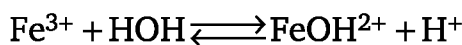


или в молекулярной форме:

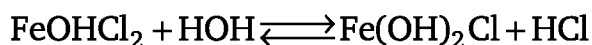
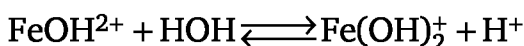


Соли, образованные многокислотными основаниями, гидролизуются ступенчато, образуя катионы основных солей.

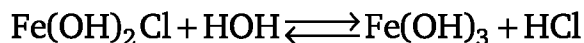
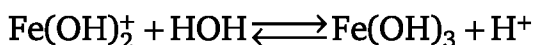
1-я ступень:



2-я ступень:

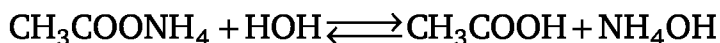
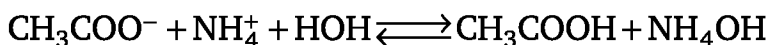


3-я ступень:



Гидролиз по второй и, в особенности, по третьей ступени практически не протекает при комнатной температуре.

Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, например  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCOOCNH}_4$ , гидролизуются и по катиону, и по аниону:



В этом случае реакция раствора зависит от соотношения констант диссоциации образующихся кислот и оснований. Поскольку в рассматриваемом примере константы диссоциации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  при 25 °С примерно равны ( $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ), то раствор соли будет нейтральным.

При гидролизе  $\text{HCOONH}_4$  реакция раствора будет слабокислой, поскольку константа диссоциации муравьиной кислоты ( $K_d(\text{HCOOH}) = 1,77 \cdot 10^{-4}$ ) больше константы диссоциации уксусной кислоты.

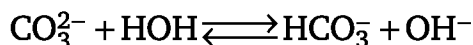
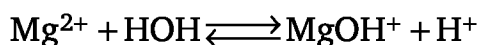
Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, например  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , при растворении в воде гидролизу не подвергаются.

### Случаи необратимого гидролиза

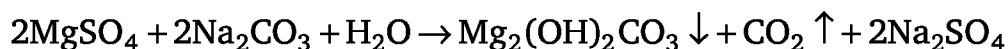
Гидролиз некоторых солей, образованных слабыми основаниями и слабыми кислотами, протекает необратимо. Необратимо гидролизуется, например, сульфид алюминия:



Следует отметить, что при смешении растворов солей, гидролизующихся по аниону и катиону:

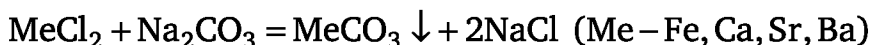


продукты гидролиза первой соли усиливают гидролиз второй соли и наоборот. В результате при смешении водных растворов сульфата магния и карбоната натрия образуется основной карбонат магния:

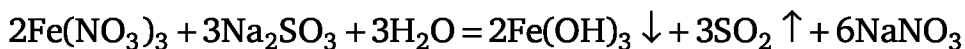
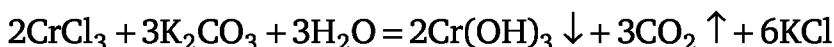


Основные карбонаты выпадают в осадок также при смешивании растворов карбонатов щелочных металлов и солей  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и др.

При сливании растворов соды и солей  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  реакции протекают следующим образом:

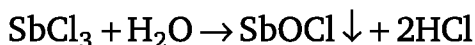
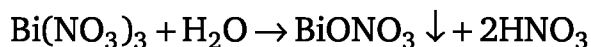


При взаимодействии солей  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе с сульфидами карбонатами и сульфитами в результате гидролиза в осадок выпадают не сульфиды, карбонаты и сульфиты этих катионов, а их гидроксиды:

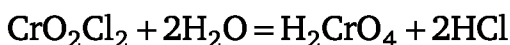
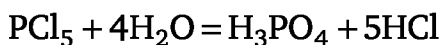
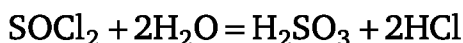
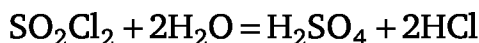


Следует отметить, что катион  $\text{Fe}^{3+}$  производит окисляющее действие на анион  $\text{S}^{2-}$ . В результате протекает реакция  $2\text{Fe}^{3+} + \text{S}^{2-} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}^0$ .

Некоторые соли в результате гидролиза в воде образуют нерастворимые оксосоединения:



Необратимо гидролизуются в водных растворах галогенангидриды:



## Константа и степень гидролиза

Константа  $K_r$  и степень гидролиза  $\alpha_r$  для растворов I-I-валентных электролитов связаны между собой уравнением, по форме совпадающим с уравнением Оствальда:

$$K_r = \frac{\alpha_r^2 c}{1 - \alpha_r}. \quad (16.1)$$

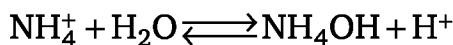
Константа гидролиза  $K_r$  может быть рассчитана на основе значений ионного произведения воды  $K_w$  и константы диссоциации  $K_d$  веществ, образующихся в результате гидролиза слабой кислоты или слабого основания:

$$K_r = \frac{K_w}{K_d}. \quad (16.2)$$

## Примеры решения задач

**Задача 1.** Вычислите  $K_r$ ,  $\alpha_r$  и pH 0,01 М раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при температуре 298 К, если при указанной температуре  $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-3}$ .

*Решение.*



$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_d(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}.$$

$$K_{\Gamma} \approx c_{\text{исх}}(\text{NH}_4\text{Cl})\alpha_{\Gamma}^2.$$

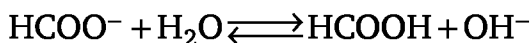
$$\alpha_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{c_{\text{исх}}(\text{NH}_4\text{Cl})}} = \sqrt{\frac{5,68 \cdot 10^{-10}}{0,01}} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ или } 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ \%}.$$

$$\alpha_{\Gamma} = \frac{[\text{H}^+]}{c_{\text{исх}}(\text{NH}_4\text{Cl})}; [\text{H}^+] = 2,4 \cdot 10^{-4} \cdot 0,01 = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ М}$$

$$\text{pH} = -\lg 2,4 \cdot 10^{-6} = 5,6.$$

**Задача 2.** Определите константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,02 М раствора  $\text{HCOONa}$  при 298 К, если при указанной температуре  $K_d(\text{HCOOH}) = 1,77 \cdot 10^{-4}$ .

*Решение.* Формиат натрия гидролизуеться в соответствии с уравнением:



$$\begin{aligned} K_{\Gamma} &= \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_d(\text{HCOOH})} = \\ &= \frac{10^{-14}}{1,77 \cdot 10^{-4}} = 5,65 \cdot 10^{-11}. \end{aligned}$$

Поскольку  $[\text{HCOOH}] = [\text{OH}^-]$  и  $[\text{HCOO}^-] \approx c_{\text{исх}}(\text{HCOONa})$ , то константу гидролиза можно записать следующим образом:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{исх}}(\text{HCOONa})}.$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot c_{\text{исх}}(\text{HCOONa})} = \sqrt{5,65 \cdot 10^{-11} \cdot 0,02} = 1,06 \cdot 10^{-6} \text{ М}.$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\Gamma} &= \frac{[\text{HCOOH}]}{c_{\text{исх}}(\text{HCOONa})} = \frac{[\text{OH}^-]}{c_{\text{исх}}(\text{HCOONa})} = \frac{1,06 \cdot 10^{-6}}{0,02} = \\ &= 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ или } 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ \%}. \end{aligned}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} : 1,06 \cdot 10^{-6} = 9,4 \cdot 10^{-9} \text{ М}; \text{pH} = -\lg 9,4 \cdot 10^{-9} = 8.$$

**Задача 3.** Определить pH 0,006 М раствора  $\text{NaNO}_2$ , если  $\alpha_T = 7 \cdot 10^{-3} \%$ .

*Решение.*

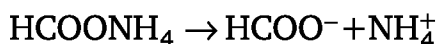
$$\begin{aligned}\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{OH}^- \\ [\text{H}^+] &= 10^{-14} : 4,2 \cdot 10^{-7} = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ М}; \\ [\text{OH}^-] &= 0,006 \cdot 7 \cdot 10^{-5} = 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ М}; \\ \text{pH} &= -\lg 2,4 \cdot 10^{-8} = 7,6.\end{aligned}$$

**Задача 4.** Рассчитать  $K_T$ ,  $\alpha_T$  и pH раствора  $\text{HCOONH}_4$  при температуре 298 К, если при указанной температуре  $K_d(\text{HCOOH}) = 1,77 \cdot 10^{-4}$  и  $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$ .

*Решение.*

$$\begin{aligned}\text{HCOO}^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{HCOOH} + \text{NH}_4\text{OH} \\ K_T &= \frac{[\text{HCOOH}][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{HCOO}^-][\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \\ &= \frac{K_w}{K_d(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot K_d(\text{HCOOH})} = \\ &= \frac{10^{-14}}{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}} = 3,2 \cdot 10^{-6}.\end{aligned}$$

Обозначив через  $c$  (моль/л) исходную концентрацию  $\text{HCOONH}_4$ , получаем:



Выражение для константы гидролиза  $K_T$ :

$$K_T = \frac{c\alpha_T \cdot c\alpha_T}{(c - c\alpha_T)(c - c\alpha_T)} = \frac{\alpha_T^2}{(1 - \alpha_T)^2}.$$

$\alpha_T$  соли, гидролизующейся либо по катиону, либо по аниону, зависит от молярности раствора (см. задачи 1—3), а  $\alpha_T$  соли, подвергающейся гидролизу и по катиону, и по аниону, от концентрации раствора не зависит:

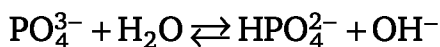
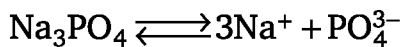
$$\sqrt{K_T} = \frac{\alpha_T}{1 - \alpha_T}; \quad \alpha_T = 1,76 \cdot 10^{-3}.$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w} \frac{K_a}{K_b} = \sqrt{10^{-14} (1,77 \cdot 10^{-4} / 1,77 \cdot 10^{-5})} = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ М}.$$

$$\text{pH} = -\lg 3,2 \cdot 10^{-7} = 6,5.$$

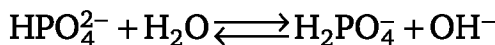
**Задача 5.** Определить pH 0,1 М раствора  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  при 298 К, если константы диссоциации ортофосфорной кислоты при указанной температуре соответственно равны:  $K_{\text{д},1} = 7,1 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{\text{д},2} = 6,34 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{\text{д},3} = 4,40 \cdot 10^{-13}$ .

*Решение.*  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  диссоциирует в растворе и подвергается ступенчатому гидролизу:

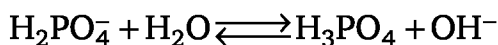


$$K_{\text{г},1} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{д},3}} = \frac{10^{-14}}{4,4 \cdot 10^{-13}} = 2,27 \cdot 10^{-2}.$$

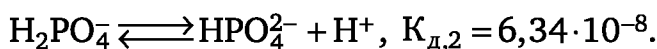
Следует обратить внимание на выбор «нужной» величины  $K_{\text{д}}$ .



$$K_{\text{г},2} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{д},2}} = \frac{10^{-14}}{6,34 \cdot 10^{-8}} = 1,58 \cdot 10^{-7}.$$



$$K_{\text{г},3} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{д},3}} = \frac{10^{-14}}{7,11 \cdot 10^{-3}} = 1,41 \cdot 10^{-12}.$$



Поскольку  $K_{\text{г},3} \ll K_{\text{д},2}$ , то гидролиз по третьей ступени практически не идет и в растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  преобладает процесс диссоциации ионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Так как  $K_{\text{г},1} \gg K_{\text{г},2}$ , то можно считать, что соль подвергается гидролизу только по первой ступени.

$$\text{Значит, } K_{\text{г},1} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{PO}_4^{3-}]}, \text{ поскольку } [\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{OH}^-].$$

Можно принять, что  $c_{\text{исх}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) \approx [\text{PO}_4^{3-}]$ , тогда

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{г},1} \cdot c_{\text{исх}}(\text{Na}_3\text{PO}_4)} = \sqrt{2,27 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1} = 4,76 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

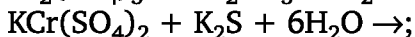
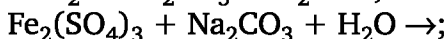
$$\text{pOH} = -\lg 4,76 \cdot 10^{-2} = 1,32 \text{ и } \text{pH} = 14 - 1,32 = 12,68.$$

## Задачи для самостоятельного решения

**16.1.** Гидролиз соли  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  усилится при добавлении в раствор веществ:

- а)  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- б)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;
- в)  $\text{NaOH}$ ;
- г)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- д)  $\text{Na}_2\text{S}$ ;
- е)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**16.2.** Напишите уравнения реакций:



гидролиз  $\text{BiCl}_3$ ;

гидролиз  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

**16.3.** Определить pH 0,01 М раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  при 298 К, если константы диссоциации ортофосфорной кислоты при указанной температуре соответственно равны:  $K_1 = 7,11 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 6,34 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$ .

**16.4.** При 298 К pH 0,049 М раствора KCN равен 11. Определить константу диссоциации синильной кислоты при указанной температуре.

**16.5.** Рассчитать константу гидролиза, степень гидролиза  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в 0,18 М растворе, если pH 0,18 М раствора нитрата аммония равен 5.

# 17. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Состав комплексных соединений

Комплексное соединение состоит из внутренней и внешней сферы. Центральная частица, вокруг которой расположены окружающие ее лиганды, называется комплексообразователем. Число лигандов комплексообразователя называется координационным числом.

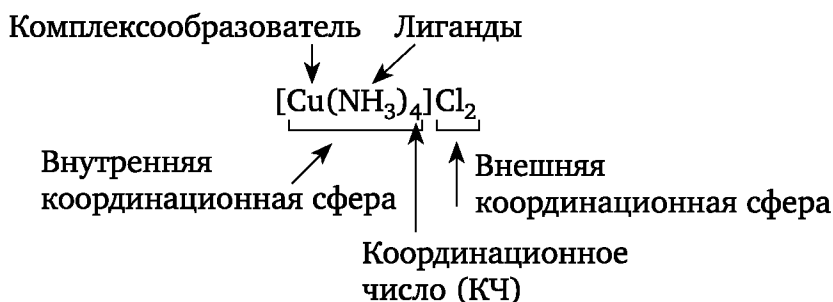


Рис. 17.1. Состав комплексного соединения

## Номенклатура комплексных соединений

Комплексное соединение может состоять из комплексного катиона, комплексного аниона или может быть нейтральным.

**Соединения с комплексными катионами.** Вначале называют внешнесферный анион, затем перечисляют лиганды, затем называют комплексообразователь в родительном падеже (ему дается русское название данного элемента). После названия комплексообразователя в скобках римской цифрой указывается его степень окисления.

К латинскому названию анионного лиганда добавляется окончание «-о» ( $\text{F}^-$  — фторо,  $\text{Cl}^-$  — хлоро,  $\text{OH}^-$  — гидроксо,  $\text{CN}^-$  — циано и т. д.). Аммиак обозначают термином «аммин»,  $\text{CO}$  — карбонил,  $\text{NO}$  — нитрозил,  $\text{H}_2\text{O}$  — аква.



Число одинаковых лигандов называют греческим числительным: 2 — ди, 3 — три, 4 — тетра, 5 — пента, 6 — гекса, 7 — гепта и т. д.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  — сульфат тетраамминмеди(II):

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  — хлорид гексаакваникеля(II).

Вначале перечисляют лиганды анионные, затем нейтральные, затем катионные. Например,

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$  — хлорид хлоропентаамминплатины(IV).

Если в комплексе имеются несколько лигандов одинакового знака заряда, то они называются в алфавитном порядке:

$[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$  — хлорид дихлороакватриамминкобальта(III).

**Соединения с комплексными анионами.** Вначале называют комплексный анион в именительном падеже: перечисляют лиганды, затем комплексообразователь (ему дается латинское название и к названию добавляется окончание «-ат»). После названия комплексообразователя указывается его степень окисления. Затем в родительном падеже называется внешнесферный катион.

$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  — тетрагидроксоцинкат(II) натрия;

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  — гексацианоферрат(II) калия;

$\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$  — тетрахлорокупрат(II) калия.

**Соединения без внешней сферы.** Вначале называют лиганды, затем комплексообразователь в именительном падеже с указанием его степени окисления. Все название пишется слитно.

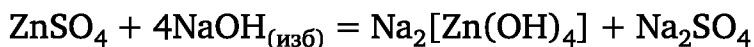
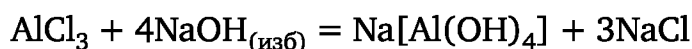
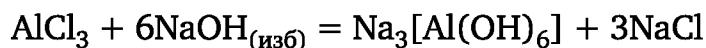
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  — тетракарбонилникель(0);

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  — тетрахлородиамминплатина(IV).

## Реакции образования комплексных соединений

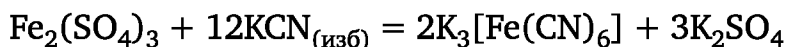
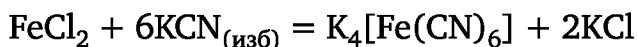
Комплексные соединения обычно получают действием избытка лигандов на содержащее комплексообразователь соединение. Координационное число, как правило, в 2 раза больше степени окисления комплексообразователя. Из этого правила бывают, однако, исключения.

### Образование гидроксокомплексов

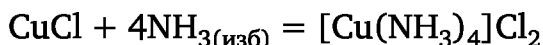
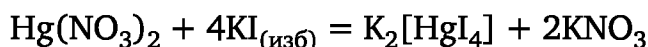


## Образование комплексных солей

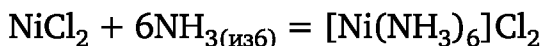
Если комплексообразователем является  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$ , то координационные числа в обоих случаях равны шести:



Координационные числа ртути и меди, как правило, равны четырем:



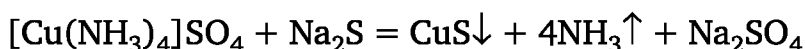
Для большинства аква- и амминных комплексов ионов  $d$ -элементов координационное число равно шести:



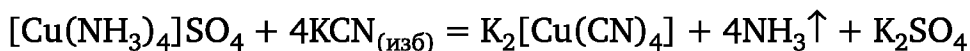
## Реакции разрушения комплексных соединений

Разрушение комплексных соединений происходит в результате:

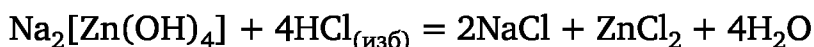
- образования малорастворимого соединения с комплексообразователем:



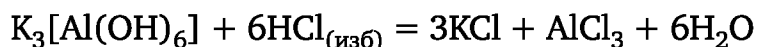
- образования более прочного комплексного соединения с комплексообразователем или с лигандом:



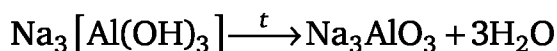
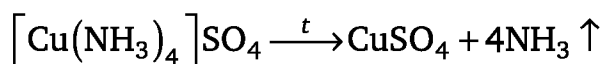
- образования малодиссоциированного электролита:



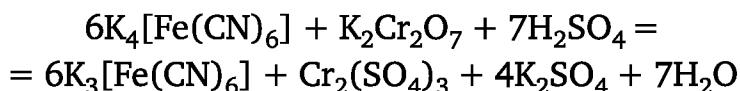
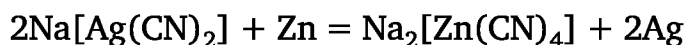
- действия любой сильной кислоты на гидрокомплексы; в этом случае образуются соль и вода:



- нагревания некоторых комплексных соединений:



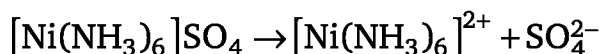
- окислительно-восстановительных реакций:



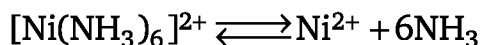
## Диссоциация комплексных соединений

Комплексные соединения в водных растворах практически полностью диссоциируют на внешнюю и внутреннюю сферы. В то же время комплексный ион диссоциирует в незначительной степени как ассоциированный электролит. Количественной характеристикой диссоциации внутренней сферы в растворе является константа нестойкости, представляющая собой константу равновесия процесса диссоциации комплексного иона.

Например, в растворе комплексное соединение  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$  диссоциирует следующим образом:



Для комплексного иона  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , диссоциирующего по уравнению



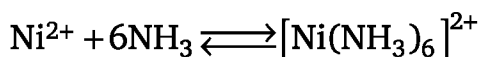
константа равновесия процесса диссоциации носит название константы нестойкости  $K_{\text{н}}$ . Для рассматриваемого процесса  $K_{\text{н}}$  равна

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}. \quad (17.1)$$

Величина, обратная  $K_{\text{н}}$ , называется константой устойчивости:

$$K_{\text{у}} = 1 / K_{\text{н}}. \quad (17.2)$$

Она представляет собой константу равновесия процесса образования комплексного иона:



Константа нестойкости  $K_n$  связана с изменением энергии Гиббса процесса диссоциации комплекса уравнением:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_n. \quad (17.3)$$

## Примеры решения задач

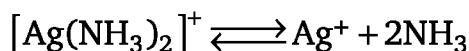
**Задача 1.** Вычислить:

- 1) концентрацию ионов  $\text{NO}_3^-$  в 0,01 М растворе  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ .
- 2) концентрацию ионов  $\text{Ag}^+$  в 0,01 М растворе  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ , содержащем 2 моль/л избыточного аммиака, если  $K_n[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,7 \cdot 10^{-8}$  при 298 К;
- 3) величину  $\Delta G^\circ_{298}$  процесса диссоциации комплексного иона.

*Решение:*

1)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{NO}_3^-$ ;  $[\text{NO}_3^-] = 0,01$  М, поскольку комплекс диссоциирует как сильный электролит на комплексный ион и ионы внешней сферы;

2) комплексный ион диссоциирует незначительно:



Положение равновесия комплексного иона в присутствии избытка  $\text{NH}_3$  еще больше смещено влево.

Пусть продиссоциировало  $x$  моль/л комплексного иона, тогда образовалось  $x$  моль/л ионов  $\text{Ag}^+$  и  $2x$  моль/л аммиака. Суммарная концентрация аммиака равна  $(2x + 2)$  моль/л. Концентрация недиссоциированного комплексного иона  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  составляет:  $(0,01 - x)$  моль/л.

$$K_n = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{x(2x + 2)^2}{0,01 - x} = 5,7 \cdot 10^{-8}.$$

Концентрация аммиака, связанная с диссоциацией комплексного иона, ничтожно мала по сравнению с избытком

аммиака. Доля комплексного иона, подвергшегося диссоциации, также ничтожно мала. Значит,

$$K_{\text{н}} \approx \frac{x \cdot 2^2}{0,01} = 5,7 \cdot 10^{-8}, \quad x = 1,43 \cdot 10^{-10}.$$

Следовательно,  $[\text{Ag}^+] = 1,43 \cdot 10^{-10}$  моль/л.

Константа нестойкости связана с изменением энергии Гиббса процесса диссоциации  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  уравнением:

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_{\text{н}}.$$

Значит, при  $T = 298$  К получаем:

$$\Delta G^\circ_{298} = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln 5,7 \cdot 10^{-8} = 41\,326 \text{ Дж} = 413,3 \text{ кДж}.$$

**Задача 2.** Произойдет ли осаждение  $\text{AgCl}$  при сливании 0,01 М раствора  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ , содержащего 2 моль/л избыточного  $\text{NH}_3$ , с равным объемом 0,5 М раствора  $\text{KCl}$ , если при 298 К  $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,73 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,7 \cdot 10^{-8}$ ?

*Решение.* Осадок выпадет при условии:  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > \text{ПР}(\text{AgCl})$ , т. е. если произведение концентраций ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в растворе будет больше ПР, то раствор окажется пересыщенным и из него будет выпадать осадок.

После смешения равных объемов растворов концентрации  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{KCl}$  уменьшатся в 2 раза и станут равными  $5 \cdot 10^{-3}$ , 1 и 0,25 М соответственно.

Найдем концентрацию  $[\text{Ag}^+]$  тем же способом, что и в предыдущей задаче:

$$K_{\text{н}} \approx \frac{x \cdot 1^2}{5 \cdot 10^{-3}} = 5,7 \cdot 10^{-8}, \quad \text{откуда } x = 2,85 \cdot 10^{-10}.$$

Значит,  $[\text{Ag}^+] = 2,85 \cdot 10^{-10}$  моль/л, а  $[\text{Cl}^-] = 0,25$  моль/л.

Следовательно, произведение концентраций ионов равно:

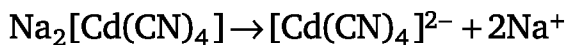
$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2,85 \cdot 10^{-10} \cdot 0,25 = 7,1 \cdot 10^{-11} \text{ (моль/л)}^2.$$

Поскольку  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 7,1 \cdot 10^{-11} < 1,73 \cdot 10^{-10}$ , то осадок не выпадет.

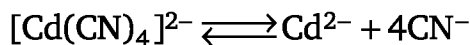
**Задача 3.** При какой концентрации ионов  $\text{S}^{2-}$  начнется выпадение осадка  $\text{CdS}$  из 0,6 М раствора  $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ , содержащего 0,04 моль/л избыточного  $\text{NaCN}$ , если  $\text{ПР}(\text{CdS}) = 7,9 \cdot 10^{-27}$ ,  $K_{\text{н}}[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 7,8 \cdot 10^{-18}$ ?

*Решение.* Осадок выпадет при условии:  $[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] > \text{ПР}(\text{CdS})$ , т. е. если произведение концентраций ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{S}^{2-}$  в рас-

творе будет больше ПР. Следовательно, выпадение осадка начнется при  $[S^{2+}] > \text{ПР}(\text{CdS}) : [\text{Cd}^{2+}]$ .



Комплексный ион диссоциирует незначительно:



Пусть продиссоциировало  $x$  моль/л комплексного иона, тогда образовалось  $x$  моль/л ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $4x$  моль/л ионов  $\text{CN}^-$ . Суммарная концентрация ионов  $\text{CN}^-$  равна  $(4x + 0,04)$  моль/л. Концентрация недиссоциированного комплексного иона  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  составляет:  $(0,6 - x)$  моль/л.

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}} = \frac{x(4x + 0,04)^4}{0,6 - x} = 7,8 \cdot 10^{-18}.$$

$$K_{\text{н}} \approx \frac{x \cdot 0,04^4}{0,6} = 7,8 \cdot 10^{-18}, x = 1,8 \cdot 10^{-12}.$$

Следовательно,  $[\text{Cd}^{2+}] = 1,8 \cdot 10^{-12}$  моль/л.

Выпадение осадка начнется при  $[S^{2-}] > 7,9 \cdot 10^{-27} : 1,8 \times 10^{-12} > 4,39 \cdot 10^{-15}$  моль/л.

## Задачи для самостоятельного решения

17.1. Назвать следующие комплексные соединения:

- 1)  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]$ ;
- 2)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ ;
- 3)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ;
- 4)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ ;
- 5)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ .

17.2. Написать уравнения химических реакций:

- 1)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ ;
- 2)  $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4] + \text{HNO}_{3(\text{изб})} \rightarrow$ ;
- 3)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$ ;
- 4)  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_{3(\text{изб})} \rightarrow$ ;
- 5)  $\text{AgBr} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_{3(\text{изб})} \rightarrow$ ;
- 6)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH}_{(\text{изб})} \rightarrow$ .

17.3. Сколько граммов серебра содержится в виде ионов в 0,04 М растворе  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ , содержащего в избытке 1,3 г KCN в 1 л раствора, Константа нестойкости иона  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  равна  $1,4 \cdot 10^{-20}$ .

**17.4.** Произойдет ли осаждение сульфида ртути, если к 1 л 0,3 М раствора  $K_2[HgI_4]$ , содержащему избыточных 0,01 моль KI, добавить  $1 \cdot 10^{-4}$  моль  $K_2S$ ?  $ПР(HgS) = 1,6 \cdot 10^{-52}$ ,  $K_{\text{н}}[HgI_4]^{2-} = 1,5 \cdot 10^{-31}$ .

**17.5.** При какой концентрации ионов  $Cl^-$  начнется выпадение осадка AgCl из 0,6 М раствора  $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ , содержащего 1,2 моль/л избыточного аммиака, если  $ПР(AgCl) = 1,73 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_{\text{н}}[Ag(NH_3)_2]^+ = 5 \cdot 10^{-8}$ ?

## **Заключение**

Отличительной чертой современного этапа развития общества является стремительный прогресс науки и техники. В постиндустриальном обществе профессиональные знания и информация становятся основными производительными силами. Научные знания и информационные ресурсы в современном обществе становятся по существу новой экономической категорией, определяющей дальнейший научно-технический прогресс.

Возросшие информационные потоки и высокотехнологические производства предъявляют повышенные требования к выпускникам вузов XXI в. Важнейшей задачей высшего технического образования в современных условиях является формирование у будущих инженеров и исследователей научного мышления, навыков самостоятельного усвоения и критического анализа новых знаний, умения строить научные гипотезы и планировать эксперимент по их проверке.

Помимо высокой профессиональной компетентности в своей области современный специалист должен иметь солидный багаж фундаментальных знаний в смежных областях науки и технологии. Кроме того, поскольку знания в постиндустриальном обществе очень быстро обновляются, современный специалист должен непрерывно повышать свою квалификацию. При этом повышение квалификации и переподготовка кадров должны, как правило, проводиться без отрыва от основной производственной деятельности специалиста, т. е. по заочной форме обучения. Существенную помощь в организации и проведении заочного обучения в современном обществе оказывают информационные педагогические технологии и, в частности, система дистанционного обучения. Эта система предоставляет обучаемому разнообразные образовательные услуги, позволяет непрерывно учиться и обеспечивает получение современных профессиональных знаний. В результате специалисты инженерно-химического профиля могут получить дополнительное образование в области экономики, а эко-



номисты — расширить свои познания в области инженерных и химических знаний.

Особенностью современного учебного процесса является перенос значительной части учебного материала на самостоятельное изучение. Для повышения эффективности самостоятельной работы студентов им необходимы специально разработанные учебные пособия, электронные версии учебников, компьютерные обучающие и контролирующие программы.

Курс «Общей химии» является тем фундаментом, на котором базируются все химические дисциплины, изучаемые в высшей школе. Только на основе основных представлений этого курса возможно успешное изучение свойств химических элементов и их соединений, которое предусмотрено программой курса «Неорганическая химия». Изложенные в настоящем учебном пособии фундаментальные представления о строении вещества, природе химической связи и основах химической термодинамики должны стать базой для изучения других химических дисциплин — аналитической химии, органической химии, физической химии, квантовой химии, коллоидной химии, а также других специальных химических дисциплин.

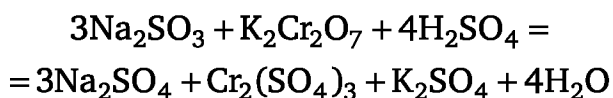
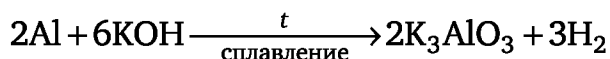
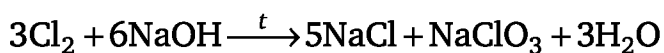
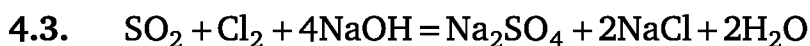
Авторы настоящего пособия надеются, что изложенный в нем учебный материал поможет студентам глубже усвоить основные понятия и законы современной химии, научиться на практике применять полученные знания при решении расчетных задач и составлении уравнений химических реакций. Мы будем также благодарны всем читателям, которые выскажут замечания и пожелания по содержанию и тексту данного пособия.

## Ответы

- 1.1. 8,4 г.
- 1.2.  $2,408 \cdot 10^{23}$ .
- 1.3. 5,6 г; 4,48 л.
- 1.4. 16.
- 1.5. 11,38 г.
- 1.6. 2,5 моль.
- 1.7. 18,8.
- 1.8.  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .
- 1.9. 1,7 г.
- 1.10. 2270 кПа; 22,4 атм.
- 2.1. 71 г/моль-экв, 57 г/моль-экв.
- 2.2. 44 г/моль, 52 г/моль.
- 2.3. 3,73 л.
- 2.4. 55,6 г/моль-экв; 111,2 г/моль-экв.
- 2.5. Молярная масса эквивалента металла равна 12 г/моль; молярная масса эквивалента оксида — 20 г/моль-экв; молярная масса эквивалента хлорида — 47,5 г/моль-экв.
- 2.6. Молярная масса эквивалента металла равна 9 г/моль-экв; молярная масса эквивалента оксида — 17 г/моль-экв.
- 2.7. 250 мл.
- 2.8. 0,56 л.
- 3.3. 12 н.
- 3.2. 0,1 М.
- 3.3. 0,06 н.
- 3.4. 0,004 М.
- 3.5. 1,2 М.
- 3.6. 0,1; 0,695 М; 0,698 моль/кг; 0,111 г/мл.
- 3.7. 255 мл; 2 н; 0,203 г/мл.
- 3.8. 0,035; 0,0177; 1:55,6.
- 3.9. 74,28 г; 3,05 М; 0,179 г/мл.
- 3.10. 192,4 г; 0,111 г/мл; 0,56 моль/кг.
- 4.1. 3, 6, 7.

## 4.2.

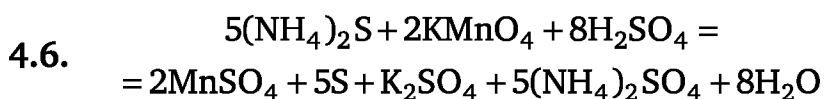
1	2	3	4
В	Д	Д	Б



$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = 8 \text{ г}, V(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,94 \text{ л.}$$



$$V(\text{AsH}_3) = 0,448 \text{ л.}$$



$$m((\text{NH}_4)_2\text{S}) = 1,7 \text{ г.}$$

## 5.1.

Номер электрона	$n$	$l$	$m_l$	$m_s$
1	1	0	0	+1/2
2	1	0	0	-1/2
3	2	0	0	+1/2
4	2	0	0	-1/2
5	2	1	1	+1/2

5.2. Шесть 3d-электронов атома железа располагаются на орбиталях следующим образом:

↑↓	↑	↑	↑	↑
----	---	---	---	---

Квантовые числа этих электронов приведены в таблице.

№ электрона	$n$	$l$	$m_l$	$m_s$
1	3	2	2	+1/2
2	3	2	1	+1/2
3	3	2	0	+1/2
4	3	2	-1	+1/2
5	3	9	-2	+1/2
6	3	2	2	-1/2

5.3.  $m_l = +3; +2; +1; 0, -1, -2, -3$ .

5.4. Электронная конфигурация  $2s^2 2p^5$ . Главное квантовое число для всех электронов равно двум. Для  $s$ -электронов  $l = 0$ , для  $p$ -электронов  $l = 1$ .

Номер электрона	$n$	$l$	$m_l$	$m_s$
1	2	0	0	+1/2
2	2	0	0	-1/2
3	2	1	1	+1/2
4	2	1	0	+1/2
5	2	1	-1	+1/2
6	2	1	1	-1/2
7	2	1	0	-1/2

5.5. Для рассматриваемых электронов  $n = 4, l = 3$ .

Номер электрона	$n$	$l$	$m_l$	$m_s$
1	4	3	3	+1/2
2	4	3	2	+1/2
3	4	3	1	+1/2
4	4	3	0	+1/2
5	4	3	-1	+1/2
6	4	3	-2	+1/2
7	4	3	-3	+1/2
8	4	3	3	-1/2
9	4	3	2	-1/2

6.1.  ${}_{19}\text{K } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ ;  $s$ -элемент.

${}_{47}\text{Ag } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$ ;  $d$ -элемент.

${}_{33}\text{As } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$ ;  $p$ -элемент.

Мышьяк в соединениях проявляет степени окисления:  $-3$ ;  $+3$ ;  $+5$ .

6.2.  $\text{Cl}^- 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ;

$\text{Cr}^{3+} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ ;

$\text{Mg}^{2+} 1s^2 2s^2 2p^6$ .

6.3. а) K, Ca, Mg, Be;

б) N, P, Si, Al.

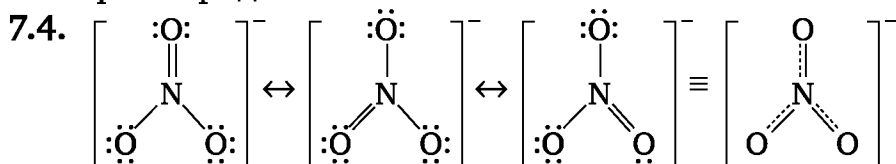
6.4. В ряду  $\text{F}^-$ , Ne,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  — радиусы ионов и атомов уменьшаются; в ряду Be, Mg, Ca, Sr, Ba радиусы атомов увеличиваются; в ряду  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  радиусы ионов увеличиваются.

6.5.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ;  $\text{H}_2\text{Te}$ ;  $\text{HClO}$ ;  $\text{HClO}_3$ .

7.1. Трем. Невозбужденный атом углерода имеет два неспаренных  $p$ -электрона, которые могут образовать две связи с двумя неспаренными  $p$ -электронами атома кислорода. Третья связь образуется по донорно-акцепторному механизму: атом кислорода предоставляет неподеленную электронную пару внешних электронов невозбужденному атому углерода, имеющему свободную орбиталь.

7.2. В молекуле  $\text{CH}_3\text{COOH}$  семь  $\sigma$ -связей и одна  $\pi$ -связь, в молекуле  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  две  $\sigma$ -связи и две  $\pi$ -связи, а в молекуле  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$  две  $\sigma$ -связи и две  $\pi$ -связи.

7.3. В молекуле  $\text{CO}_2$  атом углерода находится в  $sp$ -гибридном состоянии. В молекуле этилена каждый атом углерода находится в  $sp^2$ -гибридном состоянии.



7.5. 3.

8.1. 2, 5.

8.2. 1, 4.

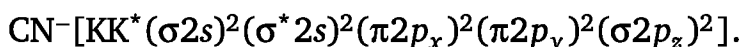
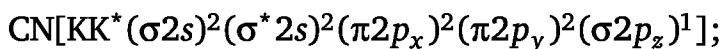
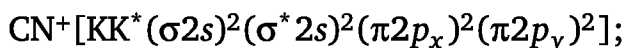
8.3.  $\text{H}_2\text{S}$ :  $\text{AX}_2\text{E}_2$  — угловая;  $\text{BCl}_3$ :  $\text{AX}_3\text{E}_0$  — плоский треугольник;  $\text{XeF}_2$ :  $\text{AX}_2\text{E}_3$  — линейная.

8.4.  $\text{SO}_3$ :  $\text{AX}_3\text{E}_0$  — плоский треугольник;  $\text{SOCl}_2$ :  $\text{AX}_1\text{X}'_2\text{E}_1$  — треугольная пирамида;  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ :  $\text{AX}'_2\text{X}_2'\text{E}_0$  — тетраэдр.

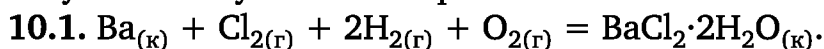
8.5.  $\text{NO}_2^-$ :  $\text{AX}_2\text{E}_1$  — угловая;  $\text{SO}_4^{2-}$ :  $\text{AX}_4\text{E}_0$  — тетраэдр;  $\text{PCl}_6^-$ :  $\text{AX}_6\text{E}_0$  — октаэдр.

**9.1.**  $\text{CN}^- [\text{KK}^* (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\sigma 2p_z)^2]$ . Кратность связи в  $\text{CN}^-$  составляет  $(8 - 2) : 2 = 3$ .

**9.2.** Электроны располагаются на молекулярных орбиталях следующим образом:



Избыток связывающих электронов в  $\text{CN}^+$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CN}^-$  соответственно составляет 4, 5, 6. Увеличение избытка связывающих электронов приводит к увеличению энергии связи (прочности связи). При переходе от  $\text{CN}^+$  к  $\text{CN}^-$  длина связи уменьшается, что обусловлено усилением прочности связи.



**10.2.**  $-108,22$  кДж.

**10.3.**  $-29,92$  кДж.

**10.4.**  $-630,62$  кДж.

**10.5.**  $-1381,04$  кДж.

**11.1.**  $\Delta S^\circ_{\text{ф},298}(\text{NaHCO}_{3(\text{к})}) = -327,67$  Дж/(моль·К).

**11.2.** в.

**11.3.**  $\Delta S^\circ_{\text{х.р.},298} = 1040,84$  Дж/К. В данной реакции  $\Delta V > 0$  ( $\Delta n_{\text{г}} = 7$ ), следовательно и  $\Delta S^\circ_{\text{х.р.},298} > 0$ , что и подтверждено расчетом.

**11.4.**  $\Delta G^\circ_{\text{х.р.},298} = 74,45$  кДж  $> 0$ , следовательно, при  $T = 298,15$  К реакция самопроизвольно протекать не будет. Поскольку  $\Delta S^\circ_{\text{х.р.},298} = 183,69$  Дж/К, то есть больше нуля, то при достаточно высоких температурах  $\Delta G^\circ_{\text{х.р.},298}$  изменит знак на обратный.

**11.5.**  $\Delta G^\circ_{\text{ф},298}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}) = -174,20$  кДж/моль (по формуле  $\Delta G^\circ_{\text{ф},298} = \Delta H^\circ_{\text{ф},298} - T \cdot \Delta S^\circ_{\text{ф},298}$ ).

**12.1.** Так как увеличение давления благоприятствует процессу, протекающему с уменьшением количества газообразных веществ, то равновесие сместится вправо в реакции 3.

**12.2.**  $K = 4$ ; исходная концентрация  $\text{HBr}$  составляет  $1,5$  моль/л.

**12.3.**  $[\text{H}_2] = 0,5$  моль/л;  $[\text{S}] = 1,5$  моль/л.

**12.4.**  $981,5$  К.

**12.5.**  $1,87 \cdot 10^{-25}$ .

**13.1.** а.

13.2. а) 0,06 М; б) 1,26 М; в) 0,3 М.

13.3. 0,002 М;  $1 \cdot 10^{-5}$  М.

13.4. 4950 мл.

13.5. 0,043 или 4,3 %.

14.1.  $4,3 \cdot 10^{-2}$  г.

14.2. 0.99.

14.3.  $1,8 \cdot 10^{-4}$ ; 2,1.

14.4. 8,9.

14.5. Изменится от 5 до 9,2.

15.1.  $1,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 4,4 г/л.

15.2.  $1,4 \cdot 10^{-8}$  моль/л.

15.3. Произведение концентраций ионов равно:  $[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 0,015 \cdot 0,007^2 = 7,35 \cdot 10^{-7} (\text{моль/л})^2$ . Поскольку  $7,35 \cdot 10^{-7} \gg 1,6 \cdot 10^{-15}$ , то осадок выпадет.

15.4. 3,52 г.

15.5. 155,2 кДж.

16.1. Гидролиз соли  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  усилится при добавлении в раствор веществ

Ответ: а, г.

16.2.  $\text{NiCl}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + 4\text{NaCl}$

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{CO}_2\uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$

$2\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{K}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{K}_2\text{SO}_4$

$\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{BiOCl} + 2\text{HCl}$

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{AlOH}\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$

16.3. 9,6.

16.4.  $4,9 \cdot 10^{-10}$ .

16.5.  $5,56 \cdot 10^{-10}$ ;  $5,56 \cdot 10^{-5}$ .

17.1.  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]$  — дихлоротетрацианоплатинат(IV) натрия;

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  — трихлоротриаквакобальт(III);

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  — нитрат тетраамминмеди(II);

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$  — сульфат тетрааквамеди(II);

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$  — тетрахлороплатинат(II) гексааммин-никеля(II).

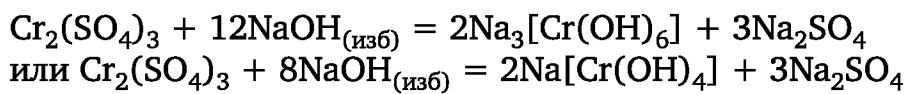
17.2.  $2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4] + 4\text{HNO}_3(\text{изб}) = \text{NaNO}_3 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$

$2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{Na}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S}\downarrow + 4\text{NH}_3\uparrow + 2\text{NaNO}_3$

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{изб}) = \text{Na}_2[\text{Cd}(\text{SO}_3)_2] + 2\text{NaNO}_3$

$\text{AgBr} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{изб}) = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaBr}$



17.3.  $1,512 \cdot 10^{-16}$  г.

17.4. Поскольку  $[\text{Hg}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 4,5 \cdot 10^{-28} > 1,6 \cdot 10^{-52}$ , то осадок выпадет.

17.5. При  $[\text{Cl}^-] > 7,27 \cdot 10^{-3}$  моль/л.



## **Новинки по дисциплине «Общая химия» и смежным дисциплинам**

1. *Александрова, Э. А.* Химия неметаллов : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Э. А. Александрова, И. И. Сидорова. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

2. *Анфиногенова, И. В.* Химия для непрофильных направлений : учебник и практикум для академического бакалавриата / И. В. Анфиногенова, А. В. Бабков, В. А. Попков. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

3. *Апарнев, А. И.* Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учеб. пособие для вузов / А. И. Апарнев, А. А. Казакова, Л. В. Шевницына. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

4. *Апарнев, А. И.* Общая химия. Сборник заданий с примерами решений : учеб. пособие для вузов / А. И. Апарнев, Л. И. Афонина. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

5. *Бекман, И. Н.* Неорганическая химия. Радиоактивные элементы : учебник для бакалавриата и магистратуры / И. Н. Бекман. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

6. *Гаршин, А. П.* Химические термины. Словарь : учеб. пособие для вузов / А. П. Гаршин, В. В. Морковкин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

7. *Глинка, Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии : учеб.-практ. пособие / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 14-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

8. *Глинка, Н. Л.* Общая химия : в 2 т. Том 1 : учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 20-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

9. *Глинка, Н. Л.* Общая химия : в 2 т. Том 2 : учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Поп-

кова, А. В. Бабкова. — 20-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

10. Зайцев, О. С. Химия : учебник для академического бакалавриата / О. С. Зайцев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

11. Зайцев, О. С. Химия. Лабораторный практикум и сборник задач : учеб. пособие для академического бакалавриата / О. С. Зайцев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

12. Мартынова, Т. В. Химия : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Т. В. Мартынова, И. В. Артамонова, Е. Б. Годунов ; под ред. Т. В. Мартыновой. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

13. Никитина, Н. Г. Общая и неорганическая химия : в 2 ч. Часть 1. Теоретические основы : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — 2-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

14. Никитина, Н. Г. Общая и неорганическая химия : в 2 ч. Часть 2. Химия элементов : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — 2-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

15. Никольский, А. Б. Химия : учебник и практикум для академического бакалавриата / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. — 2-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

16. Общая и неорганическая химия. Задачник : учеб. пособие для академического бакалавриата / С. С. Бабкина [и др.] ; под ред. С. С. Бабкиной, Л. Д. Томиной. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

17. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учеб. пособие для вузов / И. Б. Аликина [и др.]. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

18. Олейников, Н. Н. Химия. Алгоритмы решения задач и тесты : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Н. Н. Олейников, Г. П. Муравьева. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

19. Практикум по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / В. А. Попков, А. В. Бабков, С. А. Пузаков, Л. И. Трофимова ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

20. Практикум по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова, О. В. Нестеровой. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

21. Пузаков, С. А. Сборник задач и упражнений по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

22. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия : в 3 т. Т. 1. Общая химия : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

23. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия : в 3 т. Т. 2. Химия s-, d- и f- элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

24. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия : в 3 т. Т. 3. Химия p-элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

25. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. Современный курс : учеб. пособие для бакалавров / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

26. Росин, И. В. Химия. Учебник и задачник : для прикладного бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина, С. Н. Соловьев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

27. Стась, Н. Ф. Справочник по общей и неорганической химии : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Н. Ф. Стась. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

28. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия : в 2 т. Том 1 : учебник для академического бакалавриата / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

29. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия : в 2 т. Том 2 : учебник для академического бакалавриата / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

30. Тупикин, Е. И. Химия. В 2 ч. Часть 1. Общая и неорганическая химия : учебник для прикладного бакалавриата / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

31. Тупикин, Е. И. Химия. В 2 ч. Часть 2. Органическая химия : учебник для прикладного бакалавриата / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

32. Химия : учебник для академического бакалавриата / Ю. А. Лебедев, Г. Н. Фадеев, А. М. Голубев, В. Н. Шаповал ; под

общ. ред. Г. Н. Фадеева. — 2-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

33. Химия. Задачник : учеб. пособие для академического бакалавриата / Ю. А. Лебедев [и др.] ; под общ. ред. Г. Н. Фадеева. — М. : Издательство Юрайт, 2018.