

H He Li Be B C N O F Ne Na Mg Al Si

Hf

Lu

Yb

Tm

Er

Ho

Dy

Tb

Gd

Eu

Sm

Pm

Nd

Pr

Ce

La

Ba

Cs

Xe

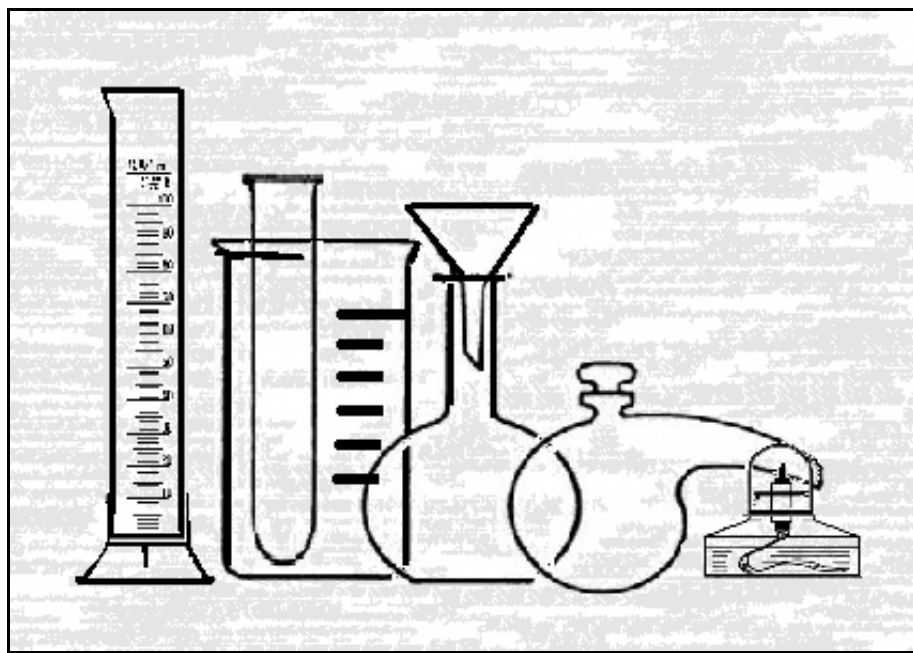
I

Te

Sb

Sn

**РУКОВОДСТВО  
К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ  
ПО ОБЩЕЙ  
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ**



P

S

Cl

Ar

K

Ca

Sc

Ti

V

Cr

Mn

Fe

Co

Ni

Cu

Zn

Ga

Ge

As

Se

Br

Kr

Rb

In Cd Ag Pd Rh Ru Tc Mo Nb Zr Y Sr

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Е. Р. Андросюк, И. В. Лавникова  
С. А. Орлова, О. О. Тужиков

# РУКОВОДСТВО К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Учебное пособие*



Волгоград  
2019

Рецензенты:

кафедра «Химия, пищевая и санитарная микробиология» ФБОУ ВО ВГАУ,  
зав. кафедрой, канд. хим. наук доцент *В. Е. Древин*;  
профессор кафедры криминалистической техники Волгоградской  
академии МВД РФ, канд. хим. наук, доцент *А. В. Кочубей*

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Волгоградского государственного технического университета

**Андросюк, Е. Р.**

Руководство к решению задач по общей и неорганической химии: учеб. пособие / Е. Р. Андросюк, И. В. Лавникова, С. А. Орлова, О. О. Тужиков; ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – 120 с.

ISBN 978-5-9948- 3582-1

Пособие состоит из семи разделов, охватывающих важнейшие темы курса общей химии. В пособии содержатся примеры решения типовых задач по основным разделам общей химии, а также контрольные задания, рассчитанные на самостоятельную работу студентов. Каждый раздел предваряется кратким теоретическим материалом.

В приложениях к пособию приводится необходимый справочный материал.

Пособие может быть использовано в учебном процессе для студентов всех форм обучения и всех направлений, изучающих дисциплину «Общая и неорганическая химия» («Общая химия», «Химия»), для текущего контроля и самостоятельной работы.

Ил. 2. Табл. 1. Библиогр: 10 назв.

ISBN 978-5-9948-3582-1

© Волгоградский государственный  
технический университет, 2019

© Е. Р. Андросюк, И. В. Лавникова,  
С. А. Орлова, О. О. Тужиков, 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Раздел 1.    ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ.....	6
Раздел 2.    РАСТВОРЫ.....	17
2.1.   Способы выражения количественных соотношений между компонентами системы.....	17
2.2.   Растворы неэлектролитов.....	26
2.3.   Растворы электролитов.....	29
2.4.   Водородный показатель среды.....	34
2.5.   Гидролиз.....	38
Раздел 3.    ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	42
Раздел 4.    ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	50
4.1.   Скорость химических реакций.....	50
4.2.   Химическое равновесие.....	51
Раздел 5.    ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ....	59
Раздел 6.    ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. ....	67
6.1.   Гальванический элемент.....	67
6.2.   Направление протекания окислительно- восстановительных реакций.....	76
6.3.   Электролиз.....	80
6.4.   Коррозия металлов.....	86
Раздел 7.    СТРОЕНИЕ АТОМА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....	90
Список использованной литературы.....	108
Приложение.....	109

## ВВЕДЕНИЕ

Решение задач занимает в химическом образовании важное место, так как это один из приемов обучения, посредством которого обеспечивается более глубокое и полное усвоение материала дисциплины и вырабатывается умение самостоятельного применения на практике приобретенных знаний. Мерой усвоения теоретического материала следует считать не просто знакомство с содержанием учебника, а умение использовать полученные знания при решении различных задач. Поскольку довольно часто студенты не умеют применять полученные по общей химии знания при решении задач, возникла необходимость в создании учебного пособия «Руководство к решению задач по общей химии». Предыдущие издания пособия (2002 и 2009 гг.) успешно использовались при изучении общей и неорганической химии студентами как химических, так и нехимических направлений ВолгГТУ.

Настоящее издание пособия, как и предыдущие, является коллективным трудом ведущих преподавателей кафедры общей и неорганической химии ВолгГТУ. В настоящем издании учтены пожелания и замечания, поступившие в процессе использования книги, исправлены выявленные неточности.

Каждый раздел пособия начинается с краткого изложения теоретического материала, приводятся примеры решения задач и выполнения упражнений, в заключение предлагаются контрольные задания.

Решение химической задачи в общих чертах оформляется следующим образом:

1) в соответствии с текстом составляется краткое условие: вначале выписываются заданные величины и их значения, затем указываются искомые величины, записывается соответствующее уравнение реакции;

2) составляется математическая формула для каждой искомой величины, выраженной через заданные величины, производится проверка расчетной формулы на соответствие физических единиц (при необходимости делается корректировка в условии задачи);

3) особое внимание при оформлении решения задачи следует обратить на единицы физических величин – следует использовать единицы СИ и некоторые допустимые внесистемные единицы (тонна, литр и др.);

4) дополняется условие задачи теми физико-химическими константами, которые входят в расчетную формулу, при этом необходимые для решения задачи данные берутся из табличных приложений к учебникам и задачникам по общей химии;

5) подставляются числовые значения в расчетную формулу, и выполняется расчет значений каждой искомой величины;

6) записывается подробный ответ задачи.

## ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

**Относительная атомная масса ( $A_r$ )** химического элемента показывает, во сколько раз средняя масса атома естественного изотопного состава элемента больше  $1/12$  массы атома изотопа углерода-12 ( $^{12}\text{C}$ ):

$$A_r = \frac{m_{\text{атома}}}{1/12 m(^{12}\text{C})}$$

**Относительная молекулярная масса ( $M_r$ )** простого или сложного вещества показывает, во сколько раз средняя масса молекулы естественного изотопного состава вещества больше  $1/12$  массы атома углерода  $^{12}\text{C}$ :

$$M_r = \frac{m_{\text{молекулы}}}{1/12 m(^{12}\text{C})}$$

Атомная единица массы (а. е. м.) =  $1,6606 \cdot 10^{-27}$  кг,

$A_r$  и  $M_r$  – безразмерные величины (или а.е.м.).

**Моль** – это количество вещества системы ( $\nu$ ), содержащее столько же структурных единиц (атомов, молекул, ионов), сколько содержится атомов в углероде  $^{12}\text{C}$ , взятого массой 0,012 кг. Определяется  $\nu$  отношением числа структурных единиц  $N$ , содержащихся в системе, к постоянной Авогадро  $N_A$ , массы вещества к молярной массе и объема газа к молярному объему (для газов  $V_M = 22,4$  л/моль):

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M} = \frac{V}{V_M}$$

Определено, что число структурных единиц в одном моле численно равно **постоянной Авогадро**  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ .

**Молярная (мольная) масса  $M$**  – масса единицы количества вещества, то есть масса одного моля данного вещества (г/моль, кг/моль).

Молярная масса вещества ( $M$ ) численно равна его относительной молекулярной или атомной массе.

**Эквивалент ( $\text{Э}$ )** – это некоторая реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать или быть каким-либо иным способом эквивалентна одному атому или одному иону водорода в кислотно – основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Моль вещества эквивалента содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  эквивалентов.

**Эквивалент химического элемента** равен единице, деленной на степень окисления  $W$  элемента в данном соединении:

$$\mathcal{E}_{\text{элемента}} = \frac{1}{|W|}$$

**Эквивалент сложного вещества (кислоты, основания, соли)** равен единице, деленной на суммарную зарядность (заряд, выраженный в единицах элементарного заряда) катиона (или аниона):

$$\mathcal{E}_{\text{вещества}} = \frac{1}{k \cdot z},$$

где  $k$  – число катионов (анионов) в молекуле;  $z$  – заряд катиона (аниона).

**Эквивалент вещества в реакциях окисления-восстановления (окислителя/восстановителя)** равен единице, деленной на число принятых или отданных молекулой электронов  $n$ :

$$\mathcal{E}_{\text{окислителя (восстановителя)}} = \frac{1}{n}.$$

Масса 1 моль эквивалентов элемента – это **мольная (молярная) масса эквивалента** элемента или **эквивалентная масса**  $M_{\mathcal{E}}$ .

**Эквивалентная масса элемента** ( $M_{\mathcal{E}}$  кг/моль или г/моль) равна мольной массе его атомов ( $M$ ), деленной на степень окисления элемента  $W$  в данном соединении:

$$M_{\mathcal{E}(\text{элемента})} = \frac{M_{\text{элемента}}}{|W|}$$

$$\text{или} \quad M_{\mathcal{E}(\text{элемента})} = \mathcal{E}_{\text{элемента}} \cdot M_{\text{элемента}}.$$

**Эквивалентная масса сложного вещества (кислоты, основания, соли)** равна его мольной массе ( $M$ ), деленной на суммарную зарядность:

$$M_{\mathcal{E}(\text{вещества})} = \frac{M_{\text{вещества}}}{k \cdot z}$$

$$\text{или} \quad M_{\mathcal{E}(\text{вещества})} = \mathcal{E}_{\text{вещества}} \cdot M_{\text{вещества}},$$

где  $k$  – число катионов (анионов) в молекуле;

$z$  – заряд катиона (аниона).

**Эквивалентная масса вещества в реакциях окисления-восстановления** окислителя (восстановителя) равна его мольной массе, деленной на число принятых (отданных) молекулой (ионом) электронов  $n$ :

$$M_{\mathcal{E}(\text{окис-ля})} = \frac{M_{\text{окис-ля}}}{n} \quad \text{или} \quad M_{\mathcal{E}(\text{окис-ля})} = \mathcal{E}_{\text{окис-ля}} \cdot M_{\text{окис-ля}};$$

$$M_{\mathcal{E}(\text{восст-ля})} = \frac{M_{\text{восст-ля}}}{n} \quad \text{или} \quad M_{\mathcal{E}(\text{восст-ля})} = \mathcal{E}_{\text{восст-ля}} \cdot M_{\text{восст-ля}}$$



### Закон эквивалентов

Массы (объемы) реагирующих друг с другом или образующихся в результате реакции веществ, пропорциональны их эквивалентным массам  $M_{\text{Э}}$  (эквивалентным объемам  $V_{\text{Э}}$ ):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{Э}1}}{M_{\text{Э}2}} \quad \text{или} \quad \frac{m_{\text{в-ва.}}}{M_{\text{Эв-ва}}} = \frac{V_{\text{газа}}}{V_{\text{Э}}} \quad \text{или} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{\text{Э}1}}{V_{\text{Э}2}}.$$

Эквивалентный объем  $V_{\text{Э}}$  – объем, который занимает при нормальных условиях 1 моль эквивалентов газообразного вещества:

$$V_{\text{Э}} = \frac{V_{\text{м}}}{\kappa \cdot z}$$

## ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ

### Параметры состояния, единицы измерения:

$V$  – объем,  $\text{м}^3$ ;  $p$  – давление,  $\text{Па}$ ;  $T$  – температура,  $\text{К}$ ;

$m$  – масса газа,  $\text{кг}$ ;  $M$  – молярная масса газа,  $\text{кг/моль}$ ;

$M_{\text{Э}}$  – молярная масса эквивалентов (эквивалентная масса) газа,  $\text{кг/моль}$ ,

$R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ .

**Нормальные условия (н.у.):**  $273,15 \text{ К}$  ( $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ );  $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

### Объединенный газовый закон:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{p \cdot V}{T} = \text{const.}$$

### Уравнение Менделеева - Клапейрона-

$$p \cdot V = \frac{m}{M} R \cdot T.$$

### Закон Авогадро

В равных объемах любых газов при одинаковых условиях (температура и давление) содержится одинаковое число молекул.

### Следствия из закона Авогадро

1. Один моль любого газа при данных условиях занимает один и тот же объем – молярный объем ( $V_{\text{м}}$ ). Он равен отношению объема газа ( $V$ ) к его количеству вещества  $\nu$ :

$$V_{\text{м}} = \frac{V}{\nu}.$$

2. При нормальных условиях (н.у.) 1 моль различных газов занимает объем  $22,4 \text{ л}$ , т.е.  $V_{\text{м}} = 22,4 \text{ л/моль}$ .

### Относительная плотность одного газа по другому

**Молярную массу газа ( $M_{\text{газа}}$ )** можно определить по его плотности  $\rho$  (отношение массы газа к его объему):  $M_{\text{газа}} = 22,4 \cdot \rho$ .

Плотности газов при одинаковых условиях относятся как их молярные массы:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2} = D.$$

$D$  — относительная плотность одного газа по другому.

### Средняя молярная масса смеси газов

Средняя молярная масса смеси газов равна сумме произведений их объемных долей ( $\varphi$ ) на их молярные массы ( $M$ ):

$$M_{\text{ср}} = \varphi_1 \cdot M_1 + \varphi_2 \cdot M_2 + \dots + \varphi_n \cdot M_n,$$

$$\text{где } \varphi_1 = \frac{V_1}{V_{\text{общ}}}; \quad \varphi_n = \frac{V_n}{V_{\text{общ}}}.$$

### Закон парциальных давлений газов (закон Дальтона)

Общее давление смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь:

$$P_{\text{см}} = P_1 + P_2 + \dots + P_n; \quad P_n = \frac{P_{\text{см}} \cdot \varphi}{100\%}$$

где  $P_1, P_2, \dots, P_n$  — парциальные давления газов;  $P_{\text{см}}$  — общее давление смеси газов

### Примеры решения задач

#### Пример 1

Определите массу молекулы  $\text{AlCl}_3$ .

Дано: $\text{AlCl}_3$ $m_{\text{молек.}} ?$	Решение $m_{\text{молек.}} = \frac{M(\text{AlCl}_3)}{N_A}$ $M(\text{AlCl}_3) = 133,5 \text{ (г/моль)}$ $m_{\text{молек.}} = \frac{133,5}{6,02 \cdot 10^{23}} = 22,2 \cdot 10^{-23} \text{ (г)}$
---	--

**Ответ:**  $m_{\text{молек.}} = 22,2 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$

### Пример 2

При некоторой температуре плотность паров фосфора по кислороду равна 3,88. Из скольких атомов состоит молекула фосфора?

Дано: $D(O_2) = 3,88$ $P_X ?$	Решение $D(O_2) = \frac{M(P)}{M(O_2)} \quad (1)$
-------------------------------------	---

Из выражения (1) находим молярную массу фосфора (опытн.):

$$M_{\text{оп.}}(P) = D \cdot M(O_2) = 3,88 \cdot 32 = 124 \text{ (г/моль)}.$$

По периодической системе Д.И. Менделеева определяем молярную массу фосфора (теор.)  $M_{\text{теор.}}(P) = 31 \text{ (г/моль)}$

Найдем число атомов фосфора в молекуле  $P_X$ : 
$$X = \frac{M_{\text{оп.}}(P)}{M_{\text{теор.}}(P)} = \frac{124}{31} = 4.$$

**Ответ:**  $P_4$

### Пример 3

Объемные доли газов, составляющих воздух, равны: 78%  $N_2$ , 21%  $O_2$ , 0,97%  $Ar$  и 0,03%  $CO_2$ . Определите парциальные давления газов (н.у.).

Дано: $\phi(N_2) = 78\%$ $\phi(O_2) = 21\%$ $\phi(Ar) = 0,97\%$ $\phi(CO_2) = 0,03\%$ н.у. $P_n(N_2, O_2, Ar, CO_2) ?$	Решение Из выражения $P_n = P_0 \cdot \phi$ , где $P_0 = 101,3 \text{ кПа}$ , находим парциальные давления газов: $P_n(N_2) = 101,3 \cdot 0,78 = 79,03 \text{ (кПа)}$ , $P_n(O_2) = 101,3 \cdot 0,21 = 21,3 \text{ (кПа)}$ , $P_n(Ar) = 101,3 \cdot 0,0097 = 0,98 \text{ (кПа)}$ , $P_n(CO_2) = 101,3 \cdot 0,0003 = 0,03 \text{ (кПа)}$
--	---

**Ответ:**  $P_n(N_2) = 79,03 \text{ кПа}$ ,  $P_n(O_2) = 21,3 \text{ кПа}$ ,  $P_n(Ar) = 0,98 \text{ кПа}$ ,  
 $P_n(CO_2) = 0,03 \text{ кПа}$ .

### Пример 4

В какой массе газообразного водорода содержится столько же молекул, сколько их в  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  газообразного кислорода (н.у.)?

Дано: $V(O_2) = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ н.у. $m(H_2) ?$	Решение Находим количество вещества кислорода, используя молярный объем (н.у.) $\nu(O_2) = \frac{V(O_2)}{V_m} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{22,4 \cdot 10^{-3}} = 0,067 \text{ (моль)}$
---	--

Далее определяем число молекул в 0,067 молях кислорода по формуле  $n(O_2) = \nu \cdot N_A = 0,067 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 0,4 \cdot 10^{23} \text{ (молекул)}$

По условию задачи  $n(O_2) = n(H_2)$  или  $\nu(O_2) = \nu(H_2) = 0,067 \text{ (моль)}$ .

Тогда  $m(H_2) = \nu \cdot M = 0,067 \cdot 2 = 0,134 \text{ (г)}$ .

**Ответ:**  $m(H_2) = 0,134 \text{ г}$ .

### Пример 5

Рассчитайте массу 2 л газовой смеси, содержащей (по объему) 30% азота и 70% водорода (н.у.).

Дано:

$$V(N_2+H_2) = 2 \text{ л (н.у.)}$$

$$\varphi(N_2) = 30\%$$

$$\varphi(H_2) = 70\%$$

$$m(N_2) ?$$

$$m(H_2) ?$$

Решение

Массу любого вещества можно определить по формуле  $m_{\text{в-ва}} = \nu \cdot M$  (1)

Сначала необходимо найти объемы водорода и азота в смеси, используя выражение

$$\varphi = \frac{V_{\text{в-ва}}}{V_{\text{см.}}} 100\%$$

$$\text{Получаем: } V(N_2) = \frac{30 \cdot 2}{100} = 0,6 \text{ (л); } V(H_2) = \frac{70 \cdot 2}{100} = 1,4 \text{ (л)}$$

Далее вычисляем количество вещества азота и водорода из выражения:

$$\nu = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M}$$

$$\nu(N_2) = \frac{0,6}{22,4} = 0,027 \text{ (моль); } \nu(H_2) = \frac{1,4}{22,4} = 0,063 \text{ (моль).}$$

Молярные массы  $N_2$  и  $H_2$  равны  $M(N_2) = 28 \text{ г/моль}$ ;  $M(H_2) = 2 \text{ г/моль}$ .

По формуле (1) находим массы азота и водорода:

$$m(N_2) = 0,027 \cdot 28 = 0,76 \text{ (г); } m(H_2) = 0,063 \cdot 2 = 0,13 \text{ (г)}$$

**Ответ:**  $m(N_2) = 0,76 \text{ г}$ ;  $m(H_2) = 0,13 \text{ г}$ .

### Пример 6

Двухвалентный металл массой 13,07 г вытесняет из кислоты объем водорода 4,48 л (н.у.). Вычислите молярную массу металла.

Дано:

$$m(\text{Me}) = 13,07 \text{ г}$$

$$W(\text{Me}) = 2$$

$$V(H_2) = 4,48 \text{ л (н.у.)}$$

$$M(\text{Me}) ?$$

Решение

I способ

$$M(\text{Me}) = A(\text{Me})$$

Атомную массу металла можно определить из

$$\text{выражения } A(\text{Me}) = M_3 \cdot W \quad (1)$$

Молярную эквивалентную массу металла найдем из выражения

$$\frac{m(\text{Me})}{m(H_2)} = \frac{M_3(\text{Me})}{M_3(H_2)}$$

$$\text{Тогда } M_3(\text{Me}) = \frac{m(\text{Me}) \cdot M_3(H_2)}{m(H_2)} \quad (2)$$

$$M_3(H_2) = \varepsilon(H_2) \cdot M(H_2) = \frac{1}{2} \cdot 2 = 1 \text{ (г/моль)}$$

Используя молярный объем  $V_m$ , определим количество вещества водорода и его массу:

$$v(H_2) = 4,48 / 22,4 = 0,2 \text{ (моль)},$$

$$m(H_2) = v \cdot M = 0,2 \cdot 2 = 0,4 \text{ (г)}.$$

Из выражений (2,1) вычислим эквивалентную и атомную массы металла:  
 $M_3(Me) = 13,07 \cdot 1 / 0,4 = 32,7 \text{ (г/моль)}, \quad A(Me) = 32,7 \cdot 2 = 65,4 \text{ (г/моль)}.$   
 По периодической системе находим, что данный металл – Zn (цинк).

## II способ

$$A(Me) = M_3 \cdot W$$

Из выражения

$$\frac{(Me)}{M_3(Me)} = \frac{V(H_2)}{V_3(H_2)};$$

$$M_3(Me) = \frac{m(Me) \cdot V_3(H_2)}{V(H_2)}; \quad V_3(H_2) = 22,4 / 2 = 11,2 \text{ (л/моль)};$$

$$M_3(Me) = 13,07 \cdot 11,2 / 4,48 = 32,7 \text{ (г/моль)};$$

$$A(Me) = 32,7 \cdot 2 = 65,4 \text{ (г/моль)}$$

**Ответ:**  $M_3(Me) = 32,7 \text{ г/моль}$ ,  $A(Me) = 65,4 \text{ г/моль}$ ; металл – Zn (цинк).

## Пример 7

Из 4,84 г оксида двухвалентного металла получили 11,44 г хлорида металла. Определите молярные массы эквивалентов металла, оксида металла и хлорида металла. Назовите металл.

Дано:

$$m(MeO) = 4,84 \text{ г}$$

$$W(Me) = 2$$

$$m(MeCl_2) = 11,44 \text{ г}$$

Решение

По закону эквивалентов

$$\frac{m(MeO)}{m(MeCl_2)} = \frac{M_3(MeO)}{M_3(MeCl_2)} \quad (1)$$

$$M_3(Me) ?$$

$$M_3(MeO) ?$$

$$M_3(MeCl_2) ?$$

Эквивалентные массы MeO и MeCl<sub>2</sub> можно представить

$$M_3(MeO) = M_3(Me) + M_3(O)$$

$$M_3(MeCl_2) = M_3(Me) + M_3(Cl)$$

$$M_3(O) = 16 / 2 = 8 \text{ (г/моль)}; \quad M_3(Cl) = 35,5 / 1 = 35,5 \text{ (г/моль)}$$

Подставив все значения в выражение (1), получим

$$\frac{m(MeO)}{m(MeCl_2)} = \frac{M_3(Me) + M_3(O)}{M_3(Me) + M_3(Cl)}; \quad \frac{4,84}{11,44} = \frac{M_3(Me) + 8}{M_3(Me) + 35,5}$$

$$M_3(Me) = 12,17 \text{ (г/моль)}, \quad A(Me) = M_3(Me) \cdot W = 12,17 \cdot 2 = 24,3 \text{ (г/моль)}.$$

По периодической системе определяем, что данный металл – Mg (магний).

$$M_3(MeO) = 12,2 + 8 = 20,2 \text{ (г/моль)},$$

$$M_3(MeCl_2) = 12,2 + 35,5 = 47,7 \text{ (г/моль)}.$$

**Ответ:**  $M_3(Me) = 12,2 \text{ г/моль}$ ,  $M_3(MeO) = 20,2 \text{ г/моль}$ ,  
 $M_3(MeCl_2) = 47,7 \text{ г/моль}$ . Металл – магний.

### Пример 8

Оксид трехвалентного металла содержит 47,1% по массе кислорода. Определите, что это за металл.

Дано:	Решение
$w(O) = 47,1\%$	Оксид металла составляет 100% или 100 г.
$M(Me) ?$	Вычислим массу металла в оксиде $m(Me) = 100 - 47,1 = 52,9 \text{ (г)}$

По закону эквивалентов находим молярную эквивалентную массу металла

$$\frac{m(Me)}{m(O)} = \frac{M_3(Me)}{M_3(O)}; \quad M_3(Me) = \frac{m(Me) \cdot M_3(O)}{m(O)}.$$

$M_3(O) = A(O)/W = 16/2 = 8 \text{ (г/моль)}$ ,  $M_3(Me) = 52,9 \cdot 8 / 47,1 = 9 \text{ (г/моль)}$ ,  
 $M(Me) = 9 \cdot 3 = 27 \text{ (г/моль)}$ . По периодической системе элементов Д. И. Менделеева находим, что этот металл – Al (алюминий).

**Ответ:** Металл – Al (алюминий).

### Пример 9

Определите относительную плотность по водороду газовой смеси, состоящей из 20% N<sub>2</sub>, 38% NH<sub>3</sub> и 42% CH<sub>4</sub> (по объему).

Дано:	Решение
$\varphi(N_2) = 20\%$	Относительную плотность смеси можно вычислить из выражения
$\varphi(NH_3) = 38\%$	
$\varphi(CH_4) = 42\%$	
$D_{см.} ?$	$D_{см.} = \frac{M_{см.}}{M(H_2)} \quad (1)$
	$M_{см.} = m_{см.} / v_{см.} \quad (2)$

$$m_{см.} = (v \cdot M)N_2 + (v \cdot M)NH_3 + (v \cdot M)CH_4 \quad (3)$$

Объемная доля вещества рассчитывается по формуле:

$$\varphi = \frac{V_B}{V_{см.}} \cdot 100\%$$

Предположим, что объем смеси составляет 100 л, тогда  $V(N_2) = 20 \text{ л}$ ,  $V(NH_3) = 38 \text{ л}$ ,  $V(CH_4) = 42 \text{ л}$ .

$v(N_2) = 20 / 22,4 = 0,89 \text{ (моль)}$ ,  $v(NH_3) = 38 / 22,4 = 1,70 \text{ (моль)}$ ,

$v(CH_4) = 42 / 22,4 = 1,88 \text{ (моль)}$ ,  $v_{см.} = 0,89 + 1,70 + 1,88 = 4,47 \text{ (моль)}$ .

Из выражений (2,3) находим массу смеси и ее молярную массу:

$M(N_2) = 28 \text{ (г/моль)}$ ;  $M(NH_3) = 17 \text{ (г/моль)}$ ,  $M(CH_4) = 16 \text{ (г/моль)}$ ,

$m_{см.} = 0,89 \cdot 28 + 1,7 \cdot 17 + 1,88 \cdot 16 = 83,9 \text{ (г)}$ ,

$M_{см.} = 83,9 / 4,47 = 18,8 \text{ (г/моль)}$ .

Из выражения (1) найдем относительную плотность смеси по водороду

$$D_{см.} = 18,8 / 2 = 9,4$$

**Ответ:**  $D_{см.} = 9,4$ .

### Пример 10

Молярная масса соединения азота с водородом равна 32 г/моль. Определите формулу соединения, если массовая доля азота в нем составляет 87,3%.

Дано:

$$M(N_xH_y) = 32 \text{ г/моль}$$

$$w(N) = 87,3\%$$

$$N_xH_y ?$$

Решение

Так как в любом соединении содержание всех компонентов составляет 100%, то в 100 г соединения масса азота равна 87,3 г.

$$\text{Тогда} \quad m(H) = 100 - 87,3 = 12,7 \text{ (г)}$$

Находим количество моль атомов азота и водорода

$$\nu(N) = 87,3 / 14 = 6,2 \text{ (моль)}, \quad \nu(H) = 12,7 / 1 = 12,7 \text{ (моль)}.$$

Составим соотношение  $x : y = 6,2 : 12,7 = 1 : 2$ .

Простейшая формула  $NH_2$ .  $M(NH_2) = 16 \text{ г/моль}$ . Определим, во сколько раз необходимо увеличить количество атомов в  $NH_2$ , чтобы записать истинную формулу:  $32 / 16 = 2$  раза. Тогда истинная формула –  $N_2H_4$  (гидразин).

**Ответ:**  $N_2H_4$ .

### Пример 11.

Песок массой 3 кг сплавляли с избытком гидроксида натрия, получив в результате 5 кг силиката натрия. Определите выход продукта реакции, если массовая доля оксида кремния (IV) в песке равна 85%.

Дано:

$$m_{\text{песка}} = 3 \text{ кг}$$

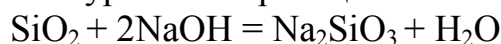
$$w(\text{SiO}_2) = 85\%$$

$$m(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 5 \text{ кг}$$

$$\eta(\text{Na}_2\text{SiO}_3) ?$$

Решение

Запишем уравнение реакции



Отметим, что масса  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , указанная в задаче, рассматривается как практическая ( $m_{\text{пр.}}$ ).

Выход продукта реакции определяем из выражения:

$$\eta = \frac{m_{\text{пр.}}}{m_{\text{т.}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Теоретическую массу  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( $m_{\text{т.}}$ ) можно определить по уравнению реакции. По условию реакции песок содержит чистого оксида кремния (IV) 85%.

$$\text{Находим массу чистого SiO}_2 \text{ по формуле: } w = \frac{m(\text{SiO}_2)}{m_{\text{ПЕСКА}}} \cdot 100\%,$$

$$m(\text{SiO}_2) = w \cdot m_{\text{песка}} / 100 = 85 \cdot 3 / 100 = 2,55 \text{ (кг)} = 2550 \text{ (г)}.$$

Рассчитаем количество вещества  $\text{SiO}_2$ :

$$M(\text{SiO}_2) = 60 \text{ (г/моль)}; \quad \nu(\text{SiO}_2) = 2550 / 60 = 42,5 \text{ (моль)}.$$

По уравнению реакции вычислим количество вещества  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и его массу ( $m_{\text{т.}}$ ):  $M(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 122 \text{ (г/моль)}$ ,  $\nu(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = \nu(\text{SiO}_2) = 42,5 \text{ (моль)}$ ,  $m_{\text{т.}} = \nu \cdot M = 42,5 \cdot 122 = 5185 \text{ (г)} = 5,185 \text{ (кг)}$ .

Из выражения (1) находим выход продукта реакции  $\eta(\text{Na}_2\text{SiO}_3)$

$$\eta = \frac{5}{5,185} \cdot 100 = 96,4 \text{ (\%)}$$

**Ответ:**  $\eta = 96,4 \text{ \%}$ .

### Пример 12.

К раствору, содержащему сульфат меди массой 30 г, прилили раствор, содержащий 8 г сульфида натрия. Определите массу выделившегося осадка.

Дано:

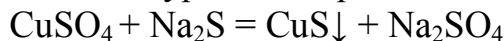
$$m(\text{CuSO}_4) = 30 \text{ г}$$

$$m(\text{Na}_2\text{S}) = 8 \text{ г}$$

$$m(\text{CuS}) = ?$$

Решение

Запишем уравнение реакции



Определяем количества веществ сульфата меди и сульфида натрия:  $M(\text{CuSO}_4) = 160 \text{ (г/моль)}$ ;  $M(\text{Na}_2\text{S}) = 78 \text{ (г/моль)}$ ,

$$v(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4)} = 30 / 160 = 0,188 \text{ (моль)},$$

$$v(\text{Na}_2\text{S}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{S})}{M(\text{Na}_2\text{S})} = 8 / 78 = 0,103 \text{ (моль)}$$

Из полученных данных следует, что сульфид натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  взят в недостатке. Расчет по уравнению реакции проводится по недостатку:

$$v(\text{CuS}) = v(\text{Na}_2\text{S}) = 0,103 \text{ (моль)}, \quad M(\text{CuS}) = 96 \text{ (г/моль)},$$

$$m(\text{CuS}) = v \cdot M = 0,103 \cdot 96 = 9,89 \text{ (г)}.$$

**Ответ:**  $m(\text{CuS}) = 9,89 \text{ г}$ .

### Пример 13

При взаимодействии 8 г смеси кадмия и магния с раствором серной кислоты выделилось 5 л водорода, измеренного при температуре  $21^\circ\text{C}$  и давлении 98 кПа. Определите массовые доли (%) каждого из металлов в смеси.

Дано:

$$m(\text{Cd} + \text{Mg}) = 8 \text{ г}$$

$$V(\text{H}_2) = 5 \text{ л}$$

$$t = 21^\circ\text{C}$$

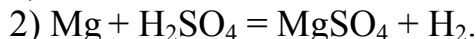
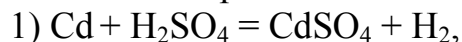
$$p = 98 \text{ кПа}$$

$$w(\text{Cd}) = ?$$

$$w(\text{Mg}) = ?$$

Решение

Запишем уравнения реакций взаимодействия кадмия и магния с серной кислотой:



По уравнению объединенного газового закона

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}$$

приведем объем смеси к нормальным условиям:

$$V_0 = \frac{T_0 PV}{P_0 T} = \frac{98 \cdot 10^3 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 273}{101325 \cdot 294} = 0,0045 \text{ (м}^3\text{)} = 4,5 \text{ (л)}.$$

$M(\text{Cd}) = 112,4 \text{ (г/моль)}$ . Из выражения реакции (1) запишем соотношение:

$$112,4 \text{ г (Cd)} \quad - \quad 22,4 \text{ л (H}_2\text{)}$$

$$m \text{ г (Cd)} \quad - \quad V_1$$

$$m(\text{Cd}) = 112,4 \cdot V_1 / 22,4 = 5,02V_1 \quad (3)$$

$M(\text{Mg}) = 24 \text{ (г/моль)}$ . Из выражения реакции (2) запишем соотношение:

$$24 \text{ г (Mg)} \quad - \quad 22,4 \text{ л (H}_2\text{)}$$

$$(8 - m(\text{Cd})) \quad - \quad (4,5 - V_1).$$



Преобразуем это соотношение и вычислим  $V_1$ :

$$24(4,5 - V_1) = 22,4(8 - 5,02V_1), \quad V_1 = 0,79 \text{ (л)}.$$

Из выражения (3) находим массу кадмия:  $m(\text{Cd}) = 5,02 \cdot 0,79 = 3,94 \text{ (г)}$ .

По формуле  $w = \frac{m_{\text{в.}}}{m(\text{Cd})} \cdot 100\%$  находим массовую долю кадмия:

$$w(\text{Cd}) = \frac{m_{\text{см.}}}{m(\text{Cd} + \text{Mg})} \cdot 100\% = \frac{3,94}{8} \cdot 100\% = 49,25\%,$$

$$w(\text{Mg}) = 100 - 49,25 = 50,75\%.$$

**Ответ:**  $w(\text{Cd}) = 49,25\%$ ,  $w(\text{Mg}) = 50,75\%$ .

### КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Газ, взятый массой 14 г, при  $20^\circ\text{C}$  и давлении 2 кПа занимает объем 163,5 л. Рассчитайте молярную массу газа.

2. Определите среднюю относительную молекулярную массу газовой смеси, состоящей из 40 % (об.) оксида углерода (II) и 60 % (об.) водорода.

3. Какой объем (н.у.) займет углекислый газ, полученный при термическом разложении 250 г гидрокарбоната натрия по реакции



4. Газовая смесь состоит из 35% (об.)  $\text{H}_2$  и 65% (об.)  $\text{N}_2$ . Каковы парциальные давления каждого из газов?

5. Сколько молекул NO получится при окислении 1,5 л азота  $\text{N}_2$ ?

6. При некоторой температуре плотность паров серы по воздуху равна 6,62. Из скольких атомов состоит молекула серы?

7. При восстановлении углеродом 32 г оксида железа (III) образовалось 20,81 г железа. Вычислите выход железа (в %).

8. Какая масса алюминия требуется для взаимодействия с сульфатом никеля (II), взятом в количестве 1,5 моль?

9. Вычислите массовую долю меди, содержащуюся в 250 г  $\text{CuO}$ .

10. Определите объем, занимаемый 7,1 г хлора при  $25^\circ\text{C}$  и давлении 700 мм рт. ст.

11. Молярная масса вещества 34 г/моль. Состав вещества 5,9% H; 94,1% O. Установите его истинную формулу. Какое это соединение?

12. Один грамм некоторого металла соединяется с 1,78 г серы или с 8,89 г брома. Вычислите эквивалентные молярные массы брома и металла, зная, что эквивалентная молярная масса серы равна 16 г/моль.

13. Вычислите эквивалентную молярную массу элемента, 0,5 г которого вытеснили при  $21^\circ\text{C}$  и 101,3 кПа 189 мл водорода.

14. Вычислите молярную массу двухвалентного металла, если 2,15 г его вытесняют из кислоты 0,81 л водорода при  $22^\circ\text{C}$  и 101,9 кПа.

15. Вычислите эквивалентную массу металла, если его соединение с йодом содержит 94,8% йода.

## РАСТВОРЫ

2.1. Способы выражения количественных соотношений  
между компонентами системы

**Раствором** называется гомогенная система, состоящая из двух или нескольких компонентов, относительное содержание которых может меняться в широких пределах. Способы выражения состава раствора довольно разнообразны: массовая, молярная, объемная доли; моляльность; концентрации – молярная, эквивалентная (нормальная), титр.

**Массовая доля** – величина, показывающая, какую часть составляет масса данного компонента (растворенного вещества) от массы раствора, то есть массу растворенного вещества, содержащуюся в 100 г раствора:

$$W = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где  $W$  – массовая доля (%);  $m_{\text{р-ра}}$  и  $m_{\text{в-ва}}$  – масса раствора и масса растворенного вещества (г, кг).

Массу раствора можно определить по формуле

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}, \quad (2)$$

где  $\rho_{\text{р-ра}}$  – плотность раствора (г/мл, г/л, кг/м<sup>3</sup>);

$V_{\text{р-ра}}$  – объем раствора (мл, л, м<sup>3</sup>);

Так как раствор состоит из растворенного вещества (или нескольких растворенных веществ) и растворителя, то:

$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{в-ва}} + m_{\text{р-ля}}. \quad (3)$$

**Молярная (молярная) доля вещества** – величина, показывающая часть количества этого вещества ( $v_{\text{в-ва}}$ ) в суммарном количестве всех веществ, входящих в состав раствора, включая растворитель:

$$N = \frac{v_{\text{в-ва}}}{\sum v_i} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

где  $\sum v_i = v_1 + v_2 + \dots + v_{\text{в}} + \dots + v_i + \dots + v_n$ .

Сумма молярных долей всех компонентов раствора равна единице.

**Объемная доля растворенного вещества ( $\phi_{\text{в}}$ )** – величина, показывающая, какую долю объема растворенное вещество ( $V_{\text{в-ва}}$ ) занимает в объеме раствора ( $V_{\text{р-ра}}$ ):

$$\phi_{\text{в-ва}} = \frac{V_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} \cdot 100 \% \quad (5)$$

Запись  $\phi(\text{CCl}_4) = 0,15$  читается: объемная доля тетрахлорида углерода равна 15 %.

**Молярная концентрация** – величина, показывающая количество растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{\nu}{V} = \frac{m_B}{M \cdot V} \quad (\text{моль/л}), \quad (6)$$

где  $\nu$  – количество вещества (моль);  $V$  – объем раствора (л);  
 $M$  – молярная масса вещества (г/моль).

*Записи 0,1 М КСl и 0,02 М CuSO<sub>4</sub> означают соответственно: децимолярный (0,1 моль/л) раствор хлорида калия; двухсантимольный (0,02 моль/л) раствор сульфата меди (II).*

**Моляльность** – величина, показывающая количество растворенного вещества в 1 кг растворителя:

$$C_m = \frac{\nu}{m_{p-ля}} = \frac{m_B}{M \cdot m_{p-ля}} \quad (\text{моль/кг}), \quad (7)$$

где  $m_{p-ля}$  – масса растворителя (кг).

*Обозначение  $C_m(\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}) = 2$  моль/кг показывает, что в растворе на каждый килограмм воды, как растворителя, приходится 2 моль хлороводорода. Такой раствор называется двухмоляльным.*

**Эквивалентная (нормальная) концентрация** – величина, показывающая количество эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_{\text{Э}} = \frac{\nu_{\text{Э}}}{V} = \frac{m_B}{M_{\text{Э}} \cdot V} \quad (\text{моль/л}), \quad (8)$$

где  $M_{\text{Э}}$  – молярная масса эквивалента (г/моль),  
 $\nu_{\text{Э}}$  – количество эквивалентов вещества (моль).

*Вместо обозначения размерности для эквивалентной концентрации «моль/л» допускается условное обозначение «н.» (например 1 н. или 0,2 н.). Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль эквивалентов вещества, называется нормальным (однонормальным).*

**Титр (Т)** – величина, численно равная массе растворенного вещества ( $m_B$ ) в 1 мл раствора:

$$T_{B-ва} = \frac{m_{B-ва}}{V_{p-ра}} \quad (\text{г/мл}) \quad (9)$$

Эквивалентной концентрацией удобно пользоваться при вычислении объемов растворов, реагирующих друг с другом. В соответствии с законом эквивалентов растворы одинаковой эквивалентной концентрации реагируют в равных объемах. При взаимодействии растворов различной эквивалентной концентрации, объемы их обратно пропорциональны эквивалентной концентрации:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{э2}}{C_{э1}} \quad (10)$$

При равенстве масс растворенного вещества в растворах различных по концентрации и способам ее выражения справедливо соотношение:

$$\frac{W \cdot \rho \cdot V}{100} = \frac{C_M \cdot M \cdot V}{1000} = \frac{C_N \cdot M_{э} \cdot V}{1000}, \quad (11)$$

или

$$\frac{W \cdot \rho}{100} = \frac{C_M \cdot M}{1000} = \frac{C_N \cdot M_{э}}{1000}$$

### Примеры решения задач

#### Пример 1.

Найдите массовую долю серной кислоты в растворе объемом 200 мл с массой растворенного вещества 12 г ( $\rho=1,02$  г/мл).

Дано:	Решение
$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 200$ мл	Находим $W(\text{H}_2\text{SO}_4)$ из выражения:
$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 12$ г	$W(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V \cdot \rho} \cdot 100\%,$
$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,02$ г/мл	
$W(\text{H}_2\text{SO}_4) ?$	$W(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{12 \cdot 100}{200 \cdot 1,02} = 5,88\%$

**Ответ:**  $W(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5,88\%$ .

#### Пример 2.

Какой объем раствора соляной кислоты с молярной концентрацией, равной 0,1 М, можно приготовить из 20 мл 0,2 М раствора?

Дано:	Решение
$C_1 = 0,1$ М	Находим объем раствора соляной кислоты $V_1$ из выражения
$V_2 = 20$ мл	$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_2}{C_1}$
$C_2 = 0,2$ М	
$V_1 ?$	$V_1 = \frac{V_2 \cdot C_2}{C_1} = \frac{20 \cdot 0,2}{0,1} = 40$ мл.

**Ответ:**  $V_1 = 40$  мл.

**Пример 3.**

Какой объем воды надо прибавить к 200 мл 10% (по массе) раствора соляной кислоты ( $\rho = 1,07$  г/мл), чтобы получить 5% (мас.) раствор?

Дано:	Решение
$V = 200$ мл	1. Находим массу HCl используя формулу
$W = 10\%$	$W = \frac{m_B}{V \cdot \rho} \cdot 100 \%$
$\rho = 1,07$ г/мл	
$W_1 = 5\%$	
$V(H_2O) ?$	$m(HCl) = \frac{W \cdot V \cdot \rho}{100} = \frac{10 \cdot 200 \cdot 1,07}{100} = 21,4 \text{ г}$

2. Так как при приготовлении 5% (мас.) раствора HCl вещество не добавляется, то его масса остается прежней 21,4 г. Вычислим массу воды, используя выражение:

$$W_1 = \frac{m_B}{V \cdot \rho + m(H_2O)} \cdot 100 \%, \quad 5 = \frac{21,4 \cdot 100}{200 \cdot 1,07 + m(H_2O)},$$

откуда  $m(H_2O) = 215$  г. Поскольку  $\rho(H_2O) = 1$  г/мл, то объем воды, который следует прибавить к исходному раствору, составляет 215 мл.

**Ответ:**  $V(H_2O) = 215$  мл

**Пример 4.**

В какой массе воды нужно растворить 30 г дигидрата хлорида кальция  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ , чтобы получить 8% (по массе) раствор  $CaCl_2$ ?

Дано:	Решение
$m(CaCl_2 \cdot 2H_2O) = 30$ г	1. Рассчитаем массу безводного хлорида кальция, содержащегося в 30 г кристаллогидрата, используя для этого соотношение их молярных масс:
$W(CaCl_2) = 8\%$	$M(CaCl_2) = 111$ (г/моль)
	$M(CaCl_2 \cdot 2H_2O) = 147$ (г/моль)
$m(H_2O) ?$	$v(CaCl_2 \cdot 2H_2O) = \frac{m}{M} = \frac{30}{147} = 0,2 \text{ моль},$

$v(CaCl_2) = v(CaCl_2 \cdot 2H_2O) = 0,2$  моль;  $m(CaCl_2) = v \cdot M = 0,2 \cdot 111 = 22,2$  г.

2. Из выражения  $W = \frac{m_B}{m_B + m(H_2O)} \cdot 100 \%$  находим массу воды,

в которой нужно растворить кристаллогидрат:

$$8 = \frac{22,2 \cdot 100}{22,2 + m(H_2O)}; \quad \text{откуда} \quad m(H_2O) = 255,3 \text{ г}.$$

**Ответ:**  $m(H_2O) = 255,3$  г

**Пример 5.**

Определите молярную, нормальную концентрации, титр, моляльность, мольные доли растворенного вещества и растворителя в 20% (мас.) растворе соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , если плотность равна 1,25 г/мл.

Дано:	Решение
$W(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 20\%$	1. Запишем формулы для нахождения всех указанных видов выражения состава растворов:
$\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1,25 \text{ г/мл}$	$C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M \cdot V} \quad (1), \quad C_H = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{Э}} \cdot V} \quad (2), \quad T = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} \quad (3)$
$C_m, C_H, T, C_M, N_{\text{р-в}}, N_{\text{р-ля}} ?$	$C_m = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M \cdot m_{\text{р-ля}}} \quad (4); \quad N_{\text{в}} = \frac{V_{\text{в-ва}}}{V_{\text{в-ва}} + V_{\text{р-ля}}} \quad (5)$

Во всех выражениях (1,2,3,4) неизвестна масса  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , которую находим по формуле:

$$W = \frac{M_{\text{в-ва}}}{V \cdot \rho} \cdot 100 \%, \quad \text{отсюда:}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{W \cdot V \cdot \rho}{100} = \frac{20 \cdot 10^3 \cdot V \cdot 1,25}{100} = 250 V .$$

Так как плотность раствора выражена в г/мл, то объем выражен в мл.

2. Из выражений (1,2,4) находим молярную, нормальную концентрации и титр раствора:

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль}, \quad M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106/2 = 53 \text{ г/моль},$$

$$C_M = \frac{250 V}{106 V} = 2,36 \text{ моль/л};$$

$$C_H = \frac{250 V}{53 V} = 4,7 \text{ моль/л}; \quad T = \frac{250 V}{V \cdot 10^3} = 0,25 \text{ г/мл}.$$

3. Чтобы найти моляльность из выражения (4) необходимо вычислить массу растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $m_{\text{р-ля}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{в-ва}},$

$$m_{\text{р-ра}} = V \cdot \rho = 10^3 \cdot 1,25 = 1250 \text{ г}, \quad m_{\text{р-ля}} = 1250 - 250 = 1000 \text{ г} = 1 \text{ кг},$$

$$C_m = \frac{250}{106 \cdot 1,0} = 2,36 \text{ моль/кг}.$$

4. Для определения мольных долей необходимо знать количество растворенного вещества и растворителя:

$$\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C_M = 2,36 \text{ моль}, \quad \nu(\text{H}_2\text{O}) = 1000,0 / 18 = 55,6 \text{ моль},$$

$$N(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{2,36}{2,36 + 55,6} = 0,0407, \quad N(\text{H}_2\text{O}) = 1,0 - 0,038 = 0,959.$$

**Ответ:**  $C_m = 2,36 \text{ моль/кг}, \quad C_H = 4,7 \text{ моль/л}, \quad T = 0,25 \text{ г/мл},$   
 $C_M = 2,36 \text{ моль/л}, \quad N(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0407, \quad N(\text{H}_2\text{O}) = 0,959.$

**Пример 6.**

Определите, какой объем 80 % (по массе) раствора азотной кислоты ( $\rho = 1,45$  г/мл) необходимо взять для приготовления 0,2 л 0,5 н раствора.

Дано:	Решение
$W_{\text{исх.р-ра}} = 80\%$	1. Объем раствора определяется по формуле:
$\rho_{\text{исх.р-ра}} = 1,45$ г/мл	$V_{\text{исх.р-ра}} = \frac{m_{\text{исх.р-ра}}}{\rho_{\text{исх.р-ра}}} \quad (1),$
$V_{\text{пр.р-ра}} = 0,2$ л	а масса исходного раствора $\text{HNO}_3$ – из выражения
$C_{\text{пр.р-ра}} = 0,5$ н.	
$V_{\text{исх.р-ра}} ?$	
	$W = \frac{m(\text{HNO}_3)}{m_{\text{исх.р-ра}}} \cdot 100\% \quad (2), \text{ откуда } m_{\text{исх.р-ра}} = \frac{m(\text{HNO}_3) \cdot 100\%}{W}.$

Поскольку при приготовлении 0,2 л 0,5 н. раствора масса  $\text{HNO}_3$  осталась прежней, то ее вычислим из выражения:

$$C_M = \frac{M_{\text{в-ва}}}{M \cdot V} \quad (3). \quad M(\text{HNO}_3) = 63 \text{ г/моль}.$$

Тогда  $m(\text{HNO}_3) = C_M \cdot M(\text{HNO}_3) \cdot V = 0,5 \cdot 63 \cdot 0,2 = 6,3$  г.

Подставив массу азотной кислоты 6,3 г в выражение (2)

$$m_{\text{исх.р-ра}} = \frac{6,3 \cdot 100}{80} = 7,88 \text{ г}$$

2. Из выражения (1) находим объем исходного раствора  $\text{HNO}_3$

$$V_{\text{исх.р-ра}} = \frac{7,88}{1,45} = 5,43 \text{ мл}$$

**Ответ:**  $V_{\text{исх.р-ра}} = 5,43$  мл

**Пример 7.**

К 10 кг 60%-ного раствора прилили 15 % (мас.) раствор до получения 40% (мас.) раствора. Какая масса 15 % (мас.) раствора для этого потребуется?

Дано:	Решение
$m_{p1} = 10$ кг	<b>I способ</b>
$w_1 = 60\%$	По формуле
$w_2 = 15\%$	$\frac{m_{p1}}{m_{p2}} = \frac{w_1 - w_3}{w_3 - w_2}$
$w_3 = 40\%$	
$m_{p2} ?$	
	$m_{p2} = \frac{m_{p1} \cdot (w_1 - w_3)}{(w_3 - w_2)} = \frac{10 \cdot (60 - 40)}{(40 - 15)} = \frac{10 \cdot 20}{25} = 8 \text{ кг}$

**II способ**

$$w_3 = w_1 + w_2 = \left( \frac{m_1}{m_{p1}} + \frac{m_2}{m_{p2}} \right) \cdot 100\%$$

Находим массу  $m_1$  из выражения  $w_1 = \frac{m_1}{m_{p1}} \cdot 100\%$  :

$$m_1 = \frac{w_1 \cdot m_{p1}}{100} = \frac{10 \cdot 60}{100} = 6 \text{ кг}$$

Находим массу  $m_2$  из выражения  $w_2 = \frac{m_2}{m_{p2}} \cdot 100\%$  :

$$m_2 = \frac{w_2 \cdot m_{p2}}{100} = \frac{15 \cdot m_{p2}}{100} = 0,15m_{p2} .$$

Из выражения:

$$w_3 = \left( \frac{m_1}{m_{p1}} + \frac{m_2}{m_{p2}} \right) \cdot 100\%$$

находим массу 15% (мас.) раствора:

$$40 = \frac{(6 + 0,15 m_{p2}) \cdot 100}{10 + m_{p2}} ,$$

$$400 + 40 m_{p2} = 600 + 15 m_{p2} , \quad 25 m_{p2} = 200, \quad m_{p2} = 8 \text{ кг}.$$

### III способ (метод креста)

В центре пишут массовую долю растворенного вещества в приготавливаемом растворе. С первого края каждой диагонали записывают массовые доли используемых растворов. Затем по диагонали производят вычитание из большего значения меньшего.

Массовая доля раствора  
большой  
концентрации

60

Доля раствора  
с большей  
концентрацией  
в смеси

25

Массовая доля  
приготавливаемого раствора

40

Массовая доля  
раствора меньшей  
концентрации

15

Доля раствора  
с меньшей  
концентрацией  
в смеси

20

Из схемы видно, что на 25 массовых долей 60% раствора надо брать 20 массовых долей 15% раствора, т.е. растворы надо брать в соотношении 25 : 20 = 5 : 4. Чтобы найти массу 15%-ного раствора, составляем соотношение

$$10 : x = 5 : 4; \quad x = m_{p2} = \frac{10 \cdot 4}{5} = 8 \text{ кг}.$$

**Ответ:**  $m_{p2} = 8 \text{ кг}.$



**Пример 8.**

Какая масса соли образуется при смешении 0,5 л 2 н раствора серной кислоты и 0,25 л 10% (мас.) раствора силиката натрия ( $\rho = 1,112$  г/мл)?

Дано:	Решение
$C_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ н}$	1. Напишем уравнение реакции:
$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ л}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$
$V(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 0,25 \text{ л}$	$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ (г/моль)}, M(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 122 \text{ (г/моль)},$
$\rho(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 1,112 \text{ г/мл}$	$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ (г/моль)}$
$w(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 10\%$	2. Вычислим массу силиката натрия из выражения
$m(\text{Na}_2\text{SiO}_3) ?$	

$$w(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SiO}_3)}{V \cdot \rho} \cdot 100\% \quad (1),$$

$$m(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = \frac{w(\text{Na}_2\text{SiO}_3) \cdot V \cdot \rho}{100} = \frac{10 \cdot 0,25 \cdot 1,112}{100} = 27,8 \text{ (г)}$$

3. Далее находим массу серной кислоты по формуле

$$C_3 = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_3 \cdot V} \quad (2);$$

$$\text{где } M_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль.}$$

$$\text{Следовательно, } m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_3 \cdot M_3 \cdot V = 2 \cdot 0,5 \cdot 49 = 49 \text{ (г)}$$

Поскольку известны массы обоих реагирующих веществ, то определяем, какое вещество взято в недостатке:

$$v(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{27,8}{122} = 0,23 \text{ (моль)}$$

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{49}{98} = 0,5 \text{ (моль)}$$

В недостатке силикат натрия и расчет массы сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  проводится по недостатку:  $v(\text{Na}_2\text{SO}_4) = v(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 0,23 \text{ (моль)}$ .

И тогда  $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,23 \cdot 142 = 32,66 \text{ (г)}$ .

**Ответ:**  $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 32,66 \text{ г}$ .

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. До какого объема следует разбавить водой 1,2 л 2 н. раствора азотной кислоты для получения 0,2 н. раствора?
2. Какой объем 0,02 н. раствора NaCl можно получить из 100 мл 1 М раствора NaCl?
3. Определите массу  $\text{AgNO}_3$ , которую следует растворить в 120 г воды для получения 5 % (мас.) раствора.
4. Смешаны 0,5 л 1,2 н. раствора KOH и 0,7 л 0,6 М раствора NaOH. Какова эквивалентная концентрация полученного раствора?
5. Определите массу воды, необходимую для растворения 100 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , с получением раствора, содержащего 5 % (мас.) безводной соли.
6. Вычислите массовую долю и титр фосфорной кислоты в 2 М растворе плотностью 1,2 г/мл.
7. Рассчитайте молярную и нормальную концентрации 15 % (мас.) раствора хлорида натрия плотностью 1,18 г/мл.
8. Какой объем 10 % (мас.) раствора HCl ( $\rho = 1,16$  г/мл) следует добавить к 2 л 0,5 н. раствора HCl для получения 1 н. раствора?
9. Какой объем воды надо прибавить к 100 мл 0,5 н. раствора KOH, чтобы получить 0,05 н. раствор?
10. Какой объем 0,1 н. раствора NaOH потребуется для реакции нейтрализации с 2 мл 6 % (мас.) раствора соляной кислоты ( $\rho = 1,14$  г/мл)?
11. Какую массу NaCl следует добавить к 250 г 5 % (мас.) раствора той же соли для получения 10 % (мас.) раствора?
12. Определите молярные доли растворенного вещества и растворителя в 12 % (мас.) растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\rho = 1,16$  г/мл).
13. Какой объем воды необходимо прибавить к 100 мл 40 % (мас.) раствора азотной кислоты ( $\rho = 1,307$  г/мл) для приготовления 15 % (мас.) раствора?
14. Для нейтрализации 80 мл серной кислоты потребовалось 100 мл 0,2 М раствора гидроксида натрия. Определите эквивалентную концентрацию кислоты.
15. Какой объем аммиака при температуре 25 °С и давлении 1 атм следует растворить в 3 л воды для получения раствора гидроксида аммония с массовой долей растворенного вещества 20 %?
16. Для осаждения в виде хлорида серебра всего серебра, содержащегося в 100 мл раствора нитрата серебра, потребовалось 50 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты. Определите нормальность раствора нитрата серебра, какая масса хлорида серебра выпала в осадок?

## 2.2. Растворы неэлектролитов

### Осмоз. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа

**Осмоз** – явление односторонней диффузии через полупроницаемую перегородку. **Осмотическое давление** – это давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы осмос прекратился.

Зависимость осмотического давления от молярной концентрации и температуры (закон Вант-Гоффа) выражается уравнением:

$$P_{\text{осм}} = C_M RT \quad (1),$$

$$\text{где } C_M = \frac{\nu}{V} = \frac{m}{MV} \quad (2)$$

Подставив выражение (2) в (1), получим уравнение Менделеева-Клапейрона:

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

### Давление пара раствора (I закон Рауля)

**I закон Рауля** формулируется так: в разбавленных растворах неэлектролитов при постоянной температуре значение относительного понижения давления пара растворителя равна молярной (мольной) доле растворенного вещества.

Математическое выражение I закона Рауля:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N_B \quad \text{или} \quad \frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\nu_B}{\nu_B + \nu_{\text{р-ля}}},$$

где  $P_0$  – давление насыщенного пара над чистым растворителем,  $P$  – давление насыщенного пара над раствором,  $N_B$  – мольная доля растворенного вещества,  $\Delta P = P_0 - P$  – понижение давления насыщенного пара над раствором по сравнению с давлением над чистым растворителем,

$\frac{P_0 - P}{P_0}$  – относительное понижение давления насыщенного пара над раствором

$$\Delta P = P_0 \frac{\nu_B}{\nu_B + \nu_{\text{р-ля}}}$$

### Температуры замерзания и кипения растворов (II закон Рауля)

Фазовые превращения в растворах зависят от моляльности раствора.

**II закон Рауля:** понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора пропорциональны моляльности раствора.

$$\Delta T_3 = K_{\text{кр}} \cdot C_m, \quad T_3 = T_{3, \text{р-ля}} - \Delta T_3$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_3 \cdot C_m, \quad T_{\text{кип}} = T_{\text{кип. р-ля}} + \Delta T_{\text{кип}}$$

где  $K_{\text{кр}}$  – криоскопическая константа;  $K_3$  – эбулиоскопическая константа;  $C_m$  – моляльность раствора, моль/кг.

## Примеры решения задач

### Пример 1.

Вычислите осмотическое давление 4% (мас.) раствора сахара  $C_{12}H_{22}O_{11}$  при 20 °С, если плотность раствора равна 1,014 г/мл.

Дано:

$$T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\omega = 4\%$$

$$\rho = 1,014\text{ г/мл}$$

$$P_{\text{осм}} ?$$

Решение

$$M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342\text{ г/моль}$$

$$P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T$$

Для нахождения молярной концентрации используем выражение

$$C_M = \frac{m_B}{M \cdot V}$$

Масса сахара в 100 г 4% (по массе) раствора равна  $m(C_{12}H_{22}O_{11}) = 4\text{ г}$ ,

$$\text{объем раствора } V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho} = \frac{100}{1,014} = 98,62\text{ мл}$$

$$\text{Находим } C_M: C_M = \frac{4}{342 \cdot 0,09862} = 0,12\text{ моль/л}$$

$$\text{Вычислим } P_{\text{осм}} = 0,12 \cdot 8,31 \cdot 293 = 292,2\text{ кПа}$$

**Ответ:**  $P_{\text{осм}} = 292,2\text{ кПа}$

### Пример 2.

Какую массу фенола  $C_6H_5OH$  следует растворить в 370 г диэтилового эфира при некоторой температуре, чтобы понизить давление насыщенных паров растворителя с 90 кПа до 75 кПа?

Дано:

$$m_{\text{р-ля}}(C_4H_{10}O) = 370\text{ г}$$

$$P_0 = 90\text{ кПа}$$

$$P = 75\text{ кПа}$$

$$m_B(C_6H_5OH) ?$$

Решение

$$M(C_4H_{10}O) = 74\text{ г/моль}$$

По первому закону Рауля

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{v_B}{v_B + v_{\text{р-ля}}};$$

$$v(C_4H_{10}O) = \frac{370}{74} = 5\text{ моль};$$

Подставим все известные значения в исходное выражение:

$$\frac{90 - 75}{90} = \frac{v_B}{v_B + 5}, \text{ откуда вычисляем } v_B = 1\text{ моль}$$

$$m_B(C_6H_5OH) = v_B \cdot M = 1 \cdot 94 = 94\text{ г}$$

**Ответ:**  $m_B(C_6H_5OH) = 94\text{ г}$

**Пример 3.**

Определите  $T_{\text{кип}}$  и  $T_{\text{зам}}$  раствора, полученного растворением 60 г сахарозы  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  в 100 г воды?

Дано:

$$m_{\text{р-ля}}(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ г}$$

$$m_{\text{в}}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 60 \text{ г}$$

$$\Delta T_{\text{кип}} \text{ ?}$$

$$\Delta T_3 \text{ ?}$$

Решение

$$M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342 \text{ г/моль}$$

По второму закону Рауля

$$\Delta T_3 = K_{\text{кр}} \cdot C_{\text{м}}$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_3 \cdot C_{\text{м}}$$

$$C_{\text{м}} = \frac{m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{60}{342 \cdot 0,1} = 1,75 \text{ моль/кг}$$

$$K_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ град} \cdot \text{кг/моль}, \quad K_3(\text{H}_2\text{O}) = 0,52 \text{ град} \cdot \text{кг/моль}$$

$$\text{Согласно второму закону Рауля: } \Delta T_3 = 1,86 \cdot 1,75 = 3,26^\circ$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = 0,52 \cdot 1,75 = 0,91^\circ, \text{ тогда}$$

$$T_{\text{з.р-ра}} = T_{\text{з.р-ля}} - \Delta T_{\text{з.р-ра}} = 0 - 3,26 = -3,26^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{кип.р-ра}} = T_{\text{кип.р-ля}} + \Delta T_{\text{кип.р-ра}} = 100 + 0,91 = 100,91^\circ\text{C}$$

**Ответ:**  $T_{\text{з.р-ра}} = -3,26^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип.р-ра}} = 100,91^\circ\text{C}$ .

**Пример 4.**

Раствор, содержащий 2,5 г фенола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  в 91 г бензола  $\text{C}_6\text{H}_6$  замерзает при  $3,8^\circ\text{C}$ . Вычислите криоскопическую константу бензола, зная, что чистый бензол замерзает при  $5,5^\circ\text{C}$ .

Дано:

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 2,5 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_6) = 91 \text{ г}$$

$$T_3 = 3,8^\circ\text{C}$$

$$T_3(\text{C}_6\text{H}_6) = 5,5^\circ\text{C}$$

$$K_{\text{кр.}} \text{ ?}$$

Решение

$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 92 \text{ г/моль}$$

По второму закону Рауля

$$\Delta T_3 = K_{\text{кр}} \cdot C_{\text{м}}$$

$$C_{\text{м}} = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})}{M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) \cdot m(\text{C}_6\text{H}_6)} = \frac{2,5}{92 \cdot 0,091} = 0,299 \text{ моль/кг}$$

$$\Delta T_3 = T_{\text{з.р-ля}} - T_{\text{з.р-ра}} = 5,5 - 3,8 = 1,7^\circ\text{C}.$$

Находим значение криоскопической константы

$$K_{\text{кр}} = \frac{\Delta T_3}{C_{\text{м}}} = \frac{1,7}{0,299} = 5,69 \text{ град} \cdot \text{кг/моль}$$

**Ответ:**  $K_{\text{кр}} = 5,69 \text{ град} \cdot \text{кг/моль}$ .

## 2.3. Растворы электролитов

### Изотонический коэффициент

При эмпирическом исследовании растворов электролитов (кислот, щелочей, солей) было установлено, что значения осмотического давления, значения повышения температур кипения и понижения температур замерзания отличаются от значений этих же параметров, вычисленных по формулам для неэлектролитов. Чтобы учесть наблюдаемую зависимость, в формуле для разбавленных растворов электролитов был введен поправочный коэффициент  $i$ , названный изотоническим. Тогда для растворов электролитов законы Вант-Гоффа, Рауля получили следующие математические выражения:

$$P_{\text{осм}} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T; \quad \frac{P_0 - P}{P_0} = i \cdot N_B; \quad \Delta t_3 = i \cdot K_{\text{кр}} \cdot C_m; \quad \Delta t_{\text{кип}} = i \cdot K_3 \cdot C_m$$

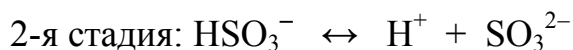
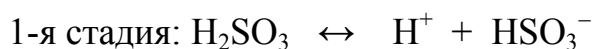
**Изотонический коэффициент** показывает, во сколько раз наблюдаемые на опыте осмотическое давление ( $P'$ ), понижение давления пара ( $\Delta P'$ ), повышение температуры кипения ( $\Delta t_{\text{кип}}'$ ), понижение температуры замерзания ( $\Delta t_3'$ ) данного электролита больше значений тех же величин, вычисленных по формулам для неэлектролитов:

$$i = \frac{P'}{P} = \frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta t_{\text{кип}}'}{\Delta t_{\text{кип}}} = \frac{\Delta t_3'}{\Delta t_3}$$

### Электролитическая диссоциация

**Электролиты** — вещества, обладающие ионной проводимостью. Процесс распада вещества на ионы под действием растворителя называется электролитической диссоциацией и является обратимым.

Например, диссоциация оснований, кислот, солей соответственно:



Сила электролита определяется **степенью электролитической диссоциации**  $\alpha$  и выражается в процентах или в долях единицы. Вычислить ее можно по формулам:

$$\alpha = \frac{N}{N_0},$$

где  $N$  — число молекул, распавшихся на ионы;

$N_0$  — общее число молекул электролита в растворе

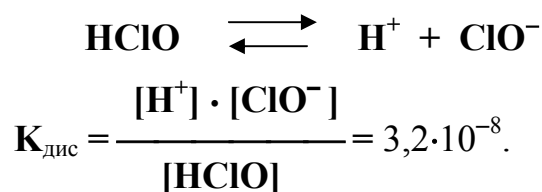
Кроме того:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1},$$

где  $i$  – изотонический коэффициент;  $n$  – число ионов электролита в растворе.

Другим критерием для сравнения силы электролитов служит константа диссоциации. **Константой диссоциации** называется величина, показывающая отношение произведения концентрации ионов к концентрации недиссоциированных молекул слабого электролита в момент равновесия.

Например,



Чем меньше значение константы диссоциации, тем слабее электролит. Для слабых электролитов константа и степень диссоциации находятся в следующей зависимости (**закон разбавления Оствальда**):

$$K_{\text{дис}} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha},$$

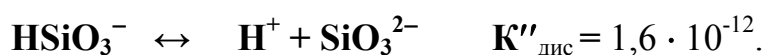
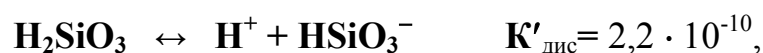
где  $C$  — молярная концентрация электролита, моль/л

Если  $\alpha \ll 1$ , то используют сокращенную формулу:

$$K_{\text{дис}} = C \cdot \alpha^2, \text{ тогда } \alpha = \sqrt{K/C},$$

Истинная степень диссоциации сильных электролитов в растворах любой концентрации равна 100 %.

Многоосновные кислоты, диссоциация которых протекает ступенчато, характеризуется несколькими константами диссоциации. Например:



$$K_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{SiO}_3) = K'_{\text{дис}} \cdot K''_{\text{дис}} = 3,5 \cdot 10^{-22}$$

Исходя из значений приведенных констант диссоциации можно отметить, что  $K' > K''$ , т. е. процесс распада электролита на ионы идет активнее по первой ступени.

## Примеры решения задач

### Пример 1.

Давление насыщенного пара над раствором, содержащим 5 г едкого натра в 180 г воды, при 100 °С составляет  $9,9 \cdot 10^4$  Па. Давление насыщенного пара над чистой водой при 100 °С составляет  $1,01 \cdot 10^5$  Па. Определите степень диссоциации едкого натра в растворе.

<p>Дано:</p> <p><math>m(\text{NaOH}) = 5 \text{ г}</math>  <math>m(\text{H}_2\text{O}) = 180 \text{ г}</math>  <math>T = 100 \text{ °С}</math>  <math>p = 9,9 \cdot 10^4 \text{ Па}</math>  <math>p_0 = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}</math></p> <hr/> <p><math>\alpha ?</math></p>	<p>Решение:</p> <p>Степень диссоциации едкого натра в растворе можно определить по значению изотонического коэффициента <math>i</math>. По первому закону Рауля:</p> $\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0} = N$ $\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{p_0 - (1,01 - 0,99) \cdot 10^5}{1,01 \cdot 10^5} = 0,02$
--	---

Определим мольную долю вещества NaOH в растворе:

$$N_{(x)} = \frac{V_{(\text{NaOH})}}{V_{(\text{NaOH})} + V_{(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{5/40}{5/40 + 180/18} = 0,012$$

Вычислим изотонический коэффициент:  $i = \frac{0,02}{0,012} = 1,65$

Полученное значение  $i > 1$  указывает на наличие диссоциации NaOH. Кажущаяся степень диссоциации:

$$\alpha_{\text{каж}} = \frac{i - 1}{n - 1} = \frac{1,65 - 1}{2 - 1} = 0,65$$

**Ответ:**  $\alpha_{\text{каж}} = 65 \%$

### Пример 2.

Вычислите температуру кипения раствора  $\text{BaCl}_2$  с массой растворенного вещества 34 г в 1000 г воды ( $\alpha = 74,5\%$ )

<p>Дано:</p> <p><math>m(\text{BaCl}_2) = 34 \text{ г}</math>  <math>m(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ г}</math>  <math>\alpha = 74,5\%</math></p> <hr/> <p><math>T_{\text{кип. практ.}} = ?</math></p>	<p>Решение</p> <p>Из выражения</p> $\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$ <p>находим изотонический коэффициент</p>
--	--





$$n = 3$$

$$\alpha(n - 1) = i - 1$$

$$0,745 \cdot (3 - 1) = i - 1$$

$$i = 2,49$$

По второму закону Рауля находим  $\Delta T_{\text{кип. теор.}}$ :

$$\Delta T_{\text{кип. теор.}} = K_3 \cdot C_m = K_3 \cdot \frac{M(\text{BaCl}_2)}{m(\text{BaCl}_2)} = 0,52 \cdot \frac{34}{208 \cdot 1} = 0,085 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{Из выражения } i = \frac{\Delta T_{\text{кип. практ.}}}{\Delta T_{\text{кип. теор.}}} \text{ находим } \Delta T_{\text{кип. практ.}}$$

$$\Delta T_{\text{кип. практ.}} = i \cdot \Delta T_{\text{кип. теор.}} = 2,49 \cdot 0,085 = 0,21 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{кип. практ.}} = 100 + 0,21 = 100,21 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{Ответ: } T_{\text{кип. практ.}} = 100,21 \text{ } ^\circ\text{C}$$

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Какое осмотическое давление имеет при 17 °С раствор, в 600 мл которого содержится 12 г глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ?

2. Давление пара спирта  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при 20 °С равно 5,87 кПа. Определите давление пара раствора, содержащего 18 г щавелевой кислоты  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  в 230 г спирта при той же температуре.

3. Давление насыщенного пара пентана  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  при 10 °С равно 30,9 кПа. Определите давление насыщенного пара над раствором, если 3,08 г дифенила  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  растворить в 46,08 г пентана при 10 °С.

4. Вычислите температуру замерзания раствора мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , в котором на 900 г воды приходится 1,5 моль растворенного вещества.

5. Раствор бензальдегида  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  в 53,5 г диэтилового эфира  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  кипит на 0,2 °С выше чистого эфира. Определите количество растворенного бензальдегида,  $K_3=2,12$ .

6. Определите молярную массу вещества, если приготовленный из 5,0 г этого вещества и 105,0 г воды раствор кипит на 0,15 ° выше чистой воды,  $K_3=0,52$ .

7. Степень диссоциации муравьиной кислоты  $\text{HCOOH}$  в 0,2 н растворе равна 30 %. Определите константу диссоциации кислоты.

8. Расплав, содержащий 2,976 г  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  в 50 г растворителя  $\text{HgCl}_2$  плавится на 0,430 °С ниже, чем чистый  $\text{HgCl}_2$  (264,5 °С). Чему равна криоскопическая константа  $\text{HgCl}_2$ ?

9. Вычислите кажущуюся степень диссоциации раствора, содержащего 1 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в 50 г воды, если температура замерзания раствора –  $0,68^\circ\text{C}$ .

10. Вычислите давление пара над раствором, содержащим 5,61 г  $\text{KOH}$  в 990 г воды при  $40^\circ\text{C}$ . Давление пара чистой воды при той же температуре составляет 7,37 кПа (степень диссоциации гидроксида калия равна 87 %).

11. Вычислите степень электролитической диссоциации 0,05 н раствора бромоводородной кислоты  $\text{HBr}$  при температуре  $20^\circ\text{C}$  и осмотическом давлении 230 кПа.

12. Раствор, содержащий 2 г  $\text{KCl}$  в 200 г воды, кипит при  $100,12^\circ\text{C}$ . Вычислите значение изотонического коэффициента и степени электролитической диссоциации хлорида калия.

13. В 8 л раствора содержится 1 моль бромида калия  $\text{KBr}$ . Осмотическое давление при  $0^\circ\text{C}$  равно 5,56 атм. Вычислите значение степени электролитической диссоциации ( $\alpha$ , %).

14. При  $18^\circ\text{C}$  давление насыщенного пара над водой равно 2,039 кПа. Каким будет давление пара раствора при указанной температуре, если в 440 г воды растворить 56 г гидроксида натрия  $\text{NaOH}$ , изотонический коэффициент растворителя 1,86.

15. Определите температуру кипения раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с массовой долей растворенного вещества 5 % и степенью диссоциации 90 %.  $K_3=0,52$ .

16. Кажущаяся степень диссоциации хлорида калия в 0,1 М растворе равна 0,8. Чему равно осмотическое давление этого раствора при  $17^\circ\text{C}$ ?

17. Константа диссоциации азотистой кислоты  $\text{HNO}_2$  равна  $4 \cdot 10^{-4}$ . Вычислите степень её диссоциации в 0,1 М, 0,01 М и 0,001 М растворе.

18. Кажущаяся степень диссоциации соли  $\text{NaNO}_3$  с массовой долей 3,5 % составляет 70 %. Вычислите температуру кипения раствора.

19. Определите степень диссоциации синильной кислоты  $\text{HCN}$  в 0,05 М растворе, зная, что её константа диссоциации равна  $7 \cdot 10^{-10}$ .

20. Вычислите осмотическое давление раствора, содержащего 46 г карбоната калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 3 л раствора при температуре  $27^\circ\text{C}$ , изотонический коэффициент равен 2,1.

21. При растворении 25,5 г хлорида бария в 750 г воды раствор замерзает при  $-0,756^\circ\text{C}$ . Вычислите кажущуюся степень диссоциации соли в растворе.

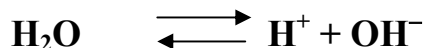
22. При какой температуре закипит раствор иодида калия в воде, если для его приготовления взято 300 мл воды и 1,33 г соли, кажущаяся степень диссоциации 98 %?

23. Относительное понижение давления паров воды над раствором некоторой соли составляет 1 %. Определите, при какой температуре закипит этот раствор.

24. В каком отношении должны находиться массы воды и этилового спирта, чтобы при смешении получить раствор, замерзающий при  $-20^\circ\text{C}$ ?

## 2.4. Водородный показатель среды

Вода является слабым электролитом и диссоциирует по уравнению



Значение константы диссоциации воды очень мало:

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

Принимая концентрацию воды  $[\text{H}_2\text{O}]$  величиной практически постоянной и учитывая, что молярная концентрация воды в воде равна  $1000/18 = 55,56$  моль/л, получаем

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14} = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

Произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов называется **ионным произведением воды**.

Так как при диссоциации одной молекулы воды получается один ион водорода и один ион гидроксида, то  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л.

Если к воде прибавить кислоту, то  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л, а если прибавить щелочь, то  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л.

Таким образом, степень кислотности или щелочности раствора можно выразить с помощью концентрации ионов  $[\text{H}^+]$  или  $[\text{OH}^-]$ .

**Отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов принято называть водородным показателем  $pH$**

$$pH = -\lg [\text{H}^+]$$

Тогда  $pH$  различных растворов будут иметь следующие значения: **кислый  $pH < 7$ ; нейтральный  $pH = 7$ ; щелочной  $pH > 7$ .**

Гидроксильный показатель среды находят по уравнению

$$pOH = -\lg [\text{OH}^-]$$

Сумма логарифмов концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , взятых с противоположным знаком, равна 14.

$$pH + pOH = 14$$

## Примеры решения задач

### Пример 1.

Вычислите pH и pOH 0,01 М раствора хлоруксусной кислоты  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  ( $K_{\text{дис}} = 1,4 \cdot 10^{-5}$ ).

Дано:

$C = 0,01 \text{ М}$

$K_{\text{дис}}(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = 1,4 \cdot 10^{-5}$

pH ?

pOH ?

Решение

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K \cdot C} = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}} = 3,5 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = -\lg 3,5 \cdot 10^{-4} = 4 - \lg 3,5 = 4 - 0,54 = 3,46$$

$$\text{pOH} = 14 - 3,46 = 10,54$$

**Ответ:** pH = 3,46, pOH = 10,54.

### Пример 2.

Вычислите степень гидролиза карбоната натрия в растворе с pH=12.

Дано:

$\text{Na}_2\text{CO}_3$

pH=12

$\beta$  - ?

Решение:

Составим ионное уравнение первой степени гидролиза соли по аниону:  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$

Это первая ступень гидролиза а соответствующая константа гидролиза  $K'_h$  определяется значением константы диссоциации, образующегося при гидролизе аниона ( $\text{HCO}_3^-$ ), т.е. второй константой диссоциации угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$   $K''_{\text{дис}} = 4,69 \cdot 10^{-11}$ .

Первую константу гидролиза найдем из выражения:

$$K'_h = \frac{K_w}{K''_{\text{дис}}} = \frac{10^{-14}}{4,69 \cdot 10^{-11}} = 2,13 \cdot 10^{-4}$$

Из формулы  $[\text{OH}^-] = \sqrt{K'_h C_{\text{M}(\text{CO}_3^{2-})}}$ , найдем концентрацию карбонат-иона:

$$C_{\text{M}(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{K'_h} = \frac{10^{-4}}{2,13 \cdot 10^{-4}} = 0,47 \text{ моль/л}$$

где  $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-(14-12)} = 10^{-2}$ .

Вычислим степень гидролиза  $\beta$ :

$$\beta = \sqrt{\frac{K'_h}{C_{\text{M}(\text{CO}_3^{2-})}}} = \sqrt{\frac{2,13 \cdot 10^{-4}}{0,47}} = 4,53 \cdot 10^{-4} = 0,045 \%$$

**Ответ:**  $\beta = 0,045 \%$ .

### Пример 3.

Вычислите pH 3,12% (мас.) раствора соляной кислоты ( $\rho = 1,015$  г/мл, принять  $\alpha=100\%$ ).

Дано:

$$\omega = 3,12\%$$

$$\rho = 1,015 \text{ г/мл}$$

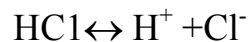
p-p HCl

$$\alpha=100\%$$

pH ?

Решение

HCl- кислота, сильный электролит, диссоциирует полностью:



Формула для определения pH раствора

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

Чтобы найти  $[\text{H}^+]$ , необходимо вычислить молярную концентрацию раствора из выражения:

$$C_M = \frac{m_B}{MV}$$

Масса растворенного вещества соляной кислоты равна 3,12 г, так как масса всего раствора 100 г.

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho} = \frac{100}{1,015} = 98,52 \text{ мл}$$

$$M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль, тогда } C_M = \frac{3,12}{36,5 \cdot 0,09852} = 0,87 \text{ моль/л.}$$

$$\text{Следовательно } [\text{H}^+] = C_M \cdot \alpha = 0,87 \cdot 1 = 8,7 \cdot 10^{-1}, \\ \text{pH} = -\lg 8,7 \cdot 10^{-1} = 1 - 0,94 = 0,06.$$

**Ответ:** pH = 0,06.

### Пример 4.

Смешали 250 мл раствора с pH=3 и 300 мл раствора гидроксида калия концентрацией 0,001 моль/л. Определите pH полученной смеси.

Дано:

$$V_1=250 \text{ мл}$$

$$\text{pH}_1=3$$

$$V_2(\text{KOH})=300 \text{ мл}$$

$$C_{2M}(\text{KOH})=0,001 \text{ моль/л}$$

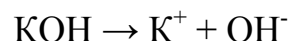
pH<sub>3</sub> ?

Решение:

Найдем количество вещества ионов  $\text{OH}^-$ :

$$\nu(\text{KOH}) = C_{2M}(\text{KOH}) \cdot V_2(\text{KOH}) = 0,001 \cdot 0,3 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Согласно уравнению диссоциации:



$$\nu(\text{KOH}) = \nu(\text{OH}^-) = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Найдем количество вещества  $\text{H}^+$ :

$$\nu(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} \cdot V_1 = 10^{-3} \cdot 0,25 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Очевидно, что в избытке находятся гидроксид-ионы. Их остаточную концентрацию в полученном растворе найдем по уравнению:

$$[\text{OH}^-]_3 = \frac{v(\text{OH}^-) - v(\text{H}^+)}{V_1 + V_2} = \frac{(3 - 2,5) \cdot 10^{-4}}{0,3 + 0,25} = 9,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$\text{pOH}_3 = -\lg(9,1 \cdot 10^{-5}) = 4,04$$

$$\text{pH}_3 = 14 - \text{pOH}_3 = 14 - 4,04 = 9,96$$

**Ответ:**  $\text{pH}_3 = 9,96$

### КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

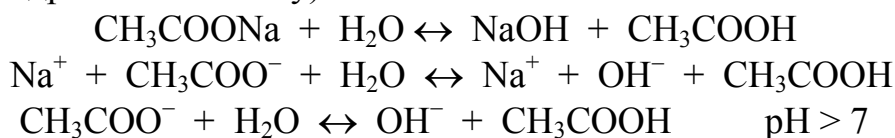
1. Определите концентрацию ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в растворе, pH которого равен 8.
2. Вычислите pH 0,01 М раствора уксусной кислоты, если  $K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .
3. Чему равна концентрация ионов водорода, содержащихся в 1 мл раствора, pH которого равен 13?
4. Чему равна концентрация ионов водорода  $[\text{H}^+]$  в 0,02 М растворе муравьиной кислоты  $\text{HCOOH}$ , если  $K_{\text{дис}} = 3,24 \cdot 10^{-3}$ .
5. Вычислите pH 2 %-ного раствора уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ), плотность раствора принять за 1 г/мл.
6. Определите значение pH полученного раствора, образовавшегося при смешении 10 л раствора с  $\text{pH}_1 = 2$  и 7 л раствора с  $\text{pH}_2 = 4$ .
7. Вычислите pH и pOH 0,01 н раствора азотной кислоты.
8. Вычислите pH раствора KOH, содержащего 20 г вещества в 1 л раствора.
9. Смешали 250 мл раствора соляной кислоты с  $\text{pH} = 3$  и 300 мл раствора гидроксида калия концентрацией 0,001 М. Определите pH смеси.
10. Определите pH раствора борной кислоты с мольной долей 0,0025, плотность раствора принять 1 г/см<sup>3</sup>, если  $K_{\text{дис}} = 7,1 \cdot 10^{-10}$ .
11. Определите pH 3 %-ного раствора соляной кислоты плотностью 1,015 г/мл.
12. Вычислите pH и pOH 0,01 М раствора йодоводородной кислоты HI. Как изменится концентрация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  при разбавлении раствора в 1000 раз?
13. Определите нормальную концентрацию раствора гидроксида калия, если pH равно 12.
14. Во сколько раз увеличится концентрация ионов водорода, если pH раствора уменьшилась от 7 до 4?
15. pH 0,01 н раствора слабой одноосновной кислоты равен 4,0. Чему равна константа диссоциации кислоты?
16. Какая масса уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (г) содержится в 1 л раствора этой кислоты с  $\text{pH} = 5,0$  и  $K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .
17. Смешали 250 мл раствора KOH с  $\text{pH} = 3$  и 300 мл раствора KOH концентрацией 0,001 моль/л. Определите значение pH полученной смеси.

## 2.5. Гидролиз

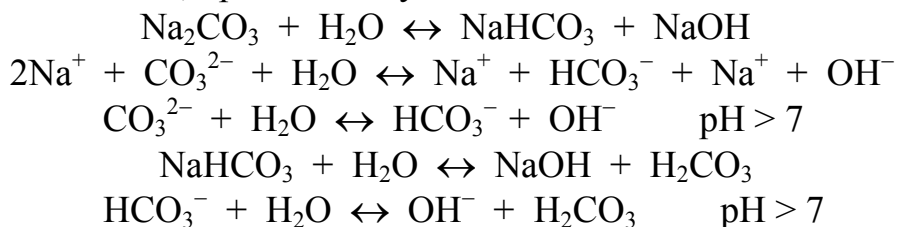
**Гидролиз солей** – это взаимодействие соли с водой, при котором составные части вещества обмениваются с составными частями воды с образованием слабого электролита.

Различают несколько случаев гидролиза

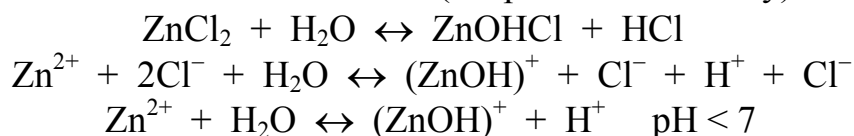
1. Гидролиз соли, образованной **сильным основанием и слабой одноосновной кислотой**, идет с образованием сильного основания и слабой кислоты (гидролиз по аниону).



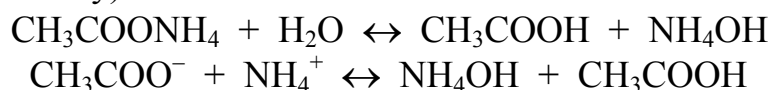
Гидролиз соли, образованной **сильным основанием и слабой многоосновной кислотой**, протекает ступенчато:



2. Гидролиз соли **слабого основания и сильной кислоты**, идет с образованием основной соли и кислоты (гидролиз по катиону):

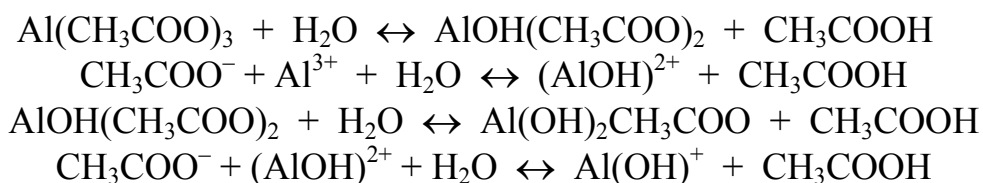


3. Гидролиз соли **слабого основания и слабой одноосновной кислоты**, идет с образованием слабого основания и слабой кислоты (гидролиз по катиону и аниону).



Уксусная кислота и гидроксид аммония – малодиссоциирующие вещества, однако незначительно они диссоциируют. В зависимости от степени диссоциации и определяют pH. В данном случае степени диссоциации для  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  равны ( $\alpha = 1,3 \%$ ). Следовательно,  $\text{pH} = 7$ .

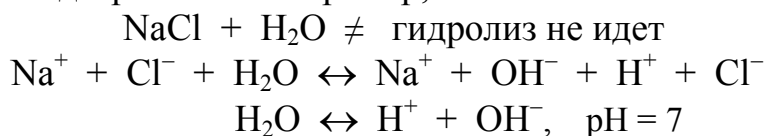
Гидролиз соли, образованной **слабым основанием и слабой одноосновной кислотой**, идет ступенчато и продуктами являются основные соли и кислота:



Гидролиз соли, образованной **слабым основанием и слабой летучей многоосновной кислотой**, идет до конца (продукты гидролиза - слабое основание и слабая кислота):



4. Соли, образованные **сильной кислотой и сильным основанием**, гидролизу не подвергаются. Например,



### Примеры решения задач

#### Пример 1.

Составить молекулярное и ионное уравнение гидролиза, указать характер среды для раствора нитрита аммония.

Решение: Уравнение диссоциации соли имеет вид:



Определим сильный и слабый электролит. Иону  $\text{NH}_4^+$  соответствует слабое основание  $\text{NH}_4\text{OH}$ , иону  $\text{NO}_2^-$  - слабая кислота  $\text{HNO}_2$ . Следовательно, гидролиз идет как по катиону, так и по аниону. Составим ионное уравнение гидролиза:



Составим молекулярное уравнение гидролиза и уравнием его как реакцию обмена:



#### Пример 2.

Составить молекулярное и ионное уравнение гидролиза, указать характер среды для сульфата железа (II).

Решение: Уравнение диссоциации соли имеет вид:

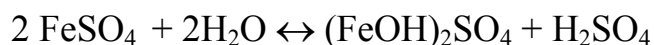


Определим сильный и слабый электролит. Иону  $\text{Fe}^{2+}$  соответствует слабое основание  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , иону  $\text{SO}_4^{2-}$  - сильная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Следовательно, гидролиз идет по катиону. Составим ионное уравнение гидролиза (по первой ступени):



В ходе гидролиза образуются ионы  $\text{H}^+$ , среда кислая  $\text{pH} < 7$ .

Составим молекулярное уравнение гидролиза и уравнием его как реакцию обмена:



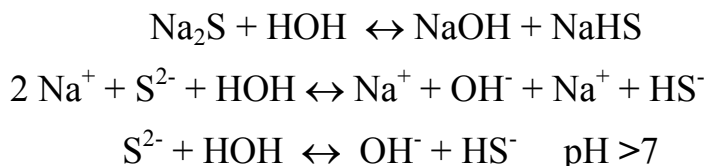


### Пример 3.

Запишите уравнение гидролиза раствора соли  $\text{Na}_2\text{S}$  по первой ступени и укажите, какими факторами можно усилить гидролиз:

- 1) добавлением хлорида натрия;
- 2) добавлением соляной кислоты
- 3) повышением температуры.

Решение: Гидролиз соли сульфида натрия идет по аниону



При добавлении хлорида натрия в раствор  $\text{Na}_2\text{S}$  никаких изменений в процессе гидролиза не происходит.

При добавлении  $\text{HCl}$  происходит нейтрализация ионов  $\text{OH}^-$  и равновесие смещается в сторону прямой реакции – гидролиз усиливается.

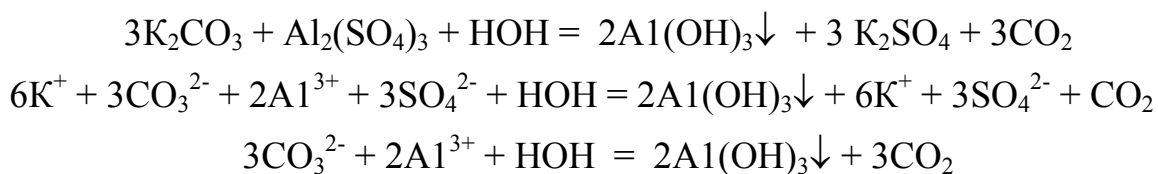
При повышении температуры гидролиз усиливается.

### Пример 4.

К раствору поташа  $\text{K}_2\text{CO}_3$  прилили раствор сульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Объясните, почему выпадает осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Составьте молекулярное и ионное уравнения реакции.

Решение

При добавлении к раствору  $\text{K}_2\text{CO}_3$  раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  идет полный гидролиз с образованием  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и выделением  $\text{CO}_2$ .



## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Напишите уравнение гидролиза в молекулярной и ионной формах следующих солей:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaS}$ .

2. Напишите уравнение гидролиза в молекулярной и ионной формах следующих солей:  $\text{NaHS}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ , укажите pH среды.

3. Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной формах следующих солей:  $\text{MnI}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_3$ . Укажите pH среды.

4. Какие вещества образуются при сливании растворов  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{K}_2\text{S}$ . Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

5. Какие продукты реакции получены при смешении растворов  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

6. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза растворов солей:  $K_3PO_4$ ,  $CdSO_4$ ,  $Fe(CH_3COO)_3$ . Укажите, гидролиз каких солей протекает по катиону.

7. Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной формах соли  $Ni(NO_3)_2$ . Какие из факторов повысят степень гидролиза:

- |                                 |                         |
|---------------------------------|-------------------------|
| 1) разбавление раствора;        | 3) повышение давления;  |
| 2) добавление карбоната натрия; | 4) добавление $SiO_2$ ? |

8. Чем отличаются реакции взаимодействия раствора хлорида алюминия с сероводородной кислотой и хлорида алюминия с уксусной кислотой? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

9. Какая из солей гидролизуеться сильнее  $Na_2SiO_3$  или  $Na_2SO_3$  и почему? Напишите уравнения гидролиза солей в молекулярной и ионной формах.

10. Какие соли в водном растворе подвергаются гидролизу по аниону:

- |                   |                         |
|-------------------|-------------------------|
| 1) нитрат натрия; | 3) ацетат бария;        |
| 2) сульфид калия; | 4) сульфат железа (II)? |

Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

11. Напишите в молекулярной и ионной формах уравнение гидролиза раствора соли  $MgSO_4$ . Какой фактор увеличит степень гидролиза:

- |                           |                                  |
|---------------------------|----------------------------------|
| 1) повышение температуры; | 3) разбавление раствора;         |
| 2) охлаждение раствора;   | 4) добавление в раствор кислоты. |

12. Определите вещества, водные растворы которых имеют щелочную среду: ацетат натрия, сульфат натрия, сульфат аммония, карбонат калия. Напишите уравнение первой ступени гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной молекулярно-ионной формах.

13. В результате реакции образовались следующие продукты:  $Cr(OH)_3$ ,  $SO_2$ ,  $NaCl$ . Растворы каких исходных веществ были взяты? Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной формах.

14. Кислая среда образуется при растворении каждой из групп солей:

- |                          |                           |
|--------------------------|---------------------------|
| 1) $CaCl_2$ и $CuCl_2$ ; | 3) $CuSO_4$ и $K_2SO_4$ ; |
| 2) $NH_4Cl$ и $ZnCl_2$ ; | 4) $K_2S$ и $Na_2CO_3$ .  |

Напишите уравнения гидролиза солей в молекулярной и ионной формах.

15. Напишите уравнения первой степени гидролиза  $Na_2SiO_3$  в молекулярной и ионной формах. Какие факторы уменьшат степень гидролиза:

- |   |
|---|
| 1) добавление щелочи;                       |
| 2) добавление кислоты;                      |
| 3) увеличение концентрации соли в растворе; |
| 4) понижение температуры?                   |

16. Раствор какого соединения  $Na_2SO_3$  или  $(NH_4)_2SO_3$  будет при одинаковых условиях более щелочным? Ответ подтвердите соответствующими реакциями в ионном и молекулярном виде.

17. Напишите уравнения реакций в ионном и молекулярном видах, протекающих при сливании водных растворов нитрата хрома и карбоната натрия.

## ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

**Термодинамика** изучает законы, описывающие обмен энергией между изучаемой системой и внешней средой. Обычно химические процессы сопровождаются проявлением различных энергетических эффектов: теплового, механического, электрического, светового и др. Уравнения реакций, в которых учитываются их тепловые эффекты, называются *термохимическими*.

**Термодинамическая система:** *комплекс взаимодействующих между собой физических тел, фактически или мысленно обособленных от окружающей среды.*

**Закон Лавуазье – Лапласа (1780 г.):**

*теплота образования сложного вещества из простых равна теплоте разложения этого вещества на простые, взятой с противоположным знаком:*  $-\Delta H_{\text{обр}} = +\Delta H_{\text{разл}}$

**Закон Гесса (1840 г.):**

*тепловой эффект реакции зависит от начального и конечного состояния веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.*

**Следствие из закона Гесса:**

*тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования полученных продуктов и суммой теплот образования исходных веществ.*

Переменные величины, определяющие состояние системы, называются **параметрами состояния**. Среди них в химии наиболее часто используются давление (p), температура (T), объем (V), состав системы.

Процессы, протекающие при постоянном давлении – *изобарные*, при постоянном объеме – *изохорные*, при постоянной температуре – *изотермические*. Большинство химических реакций протекают в открытых сосудах, то есть, при постоянном давлении, равном атмосферному.

На основании параметров состояния можно вывести другие переменные, позволяющие характеризовать энергетическое состояние системы, происходящие в ней изменения.

Эти параметры называются *термодинамическими функциями*:

U – внутренняя энергия, H – энтальпия, S – энтропия, G – энергия Гиббса.

**Первый закон термодинамики:** если система получает при постоянном давлении некоторое количество тепла  $Q_p$ , последнее расходуется на изменение внутренней энергии системы  $\Delta U$  и совершение работы  $A$  против внешних сил:  $Q_p = \Delta U + A = \Delta U + p\Delta V$ .

**Внутренняя энергия системы  $U$**  – полная энергия системы, состоящая из кинетической энергии (энергии поступательного, колебательного и вращательного движения) и потенциальной энергии (энергия притяжения и отталкивания) всех частиц системы как целого. Определить можно лишь изменение внутренней энергии  $\Delta U = U_2 - U_1$  ( $U_2$  и  $U_1$  – внутренняя энергия системы в состоянии 2 и 1 соответственно).

Изменение внутренней энергии системы  $\Delta U$  при переходе из одного состояния в другое равно сумме количества энергии, которое выделяется или поглощается системой в форме теплоты  $Q$ , и работы  $A$ , совершаемой системой (первое начало термодинамики):  $\Delta U = Q + A$ .

Тепловой эффект реакции при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ ) и температуре  $T$  (изохорно-изотермический процесс) соответствует изменению внутренней энергии системы в ходе реакции:  $\Delta U = Q_V$ .

**Работа  $A$**  – сумма всех видов работы против сил, действующих на систему со стороны внешней среды:

$$A = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_2 - V_1), \text{ следовательно } \Delta U = Q_p - p \cdot \Delta V, \\ \text{или } U_2 - U_1 = Q_p - p \cdot \Delta V, \text{ или } Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Функция  $U + p \cdot V = H$  называется **энтальпией**.

Тепловой эффект реакции при постоянном давлении и температуре соответствует изменению энтальпии системы в ходе реакции:

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

Для экзотермической реакции (теплота выделяется):

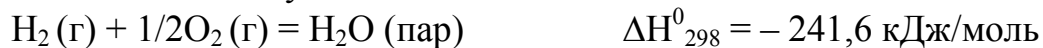
$$Q_V > 0, \Delta U < 0, Q_p > 0, \Delta H < 0.$$

Для эндотермической реакции (теплота поглощается):

$$Q_V < 0, \Delta U > 0, Q_p < 0, \Delta H > 0.$$

**Теплотой (энтальпией) образования** сложных веществ из простых называют теплоту, которая поглощается или выделяется при образовании 1 моля химического соединения из простых веществ при заданных условиях,  $\Delta H_{298}^0$  (кДж/моль).

В различных агрегатных состояниях теплота образования для одного и того же вещества будет неодинаковой.



Теплота образования простого вещества равна 0.

**Энтропия системы  $S$**  (Дж/(моль·К)) – определяет меру неупорядоченности состояния системы

В изолированных системах энтропия самопроизвольно протекающего процесса возрастает (второе начало термодинамики)

Увеличение энтропии происходит при переходе системы из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное.

Процессы, для которых  $\Delta S > 0$ : 1) нагревание; 2) расширение газов; 3) фазовые переходы от твердого к жидкому и газообразному; 4) растворение кристаллических веществ

Обратный переход связан с уменьшением энтропии. Процессы, для которых  $\Delta S < 0$ : 1) охлаждение; 2) сжатие газов; 3) конденсация и кристаллизация веществ

**Энергия Гиббса  $\Delta G$  (изобарно-изотермический потенциал, свободная энергия)** – критерий принципиальной осуществимости процессов (самопроизвольного протекания), проходящих в закрытой системе при постоянных температуре и давлении:

$\Delta G < 0$  – реакция возможна;

$\Delta G = 0$  – состояние равновесия;

$\Delta G > 0$  – реакция невозможна.

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

( $\Delta H$  – энтальпийный фактор,  $T \cdot \Delta S$  – энтропийный фактор)

$\Delta G$  рассчитывается по формулам:

$$\Delta G = - R \cdot T \cdot \ln K;$$

$$\Delta G = - n \cdot \Delta E \cdot F,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура в Кельвинах,  $K$  – константа равновесия,  $F$  – постоянная Фарадея,  $\Delta E$  – ЭДС гальванического элемента,  $n$  – число принятых или отданных электронов одной частицей.

Для сопоставления различных реакций принято сравнивать значения термодинамических величин  $\Delta H^0_{298}$ ,  $S^0_{298}$ ,  $\Delta G^0_{298}$  при стандартных условиях ( $p = 101325$  Па,  $T = 298$  К,  $C_M = 1$  моль/л).

Закон Гесса применим для расчета  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  реакции (в том числе и в стандартных условиях):

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \sum \Delta H_{\text{прод}} - \sum \Delta H_{\text{реаген}};$$

$$\Delta S_{\text{реакц}} = \sum S_{\text{прод}} - \sum S_{\text{реаген}};$$

$$\Delta G_{\text{реакц}} = \sum \Delta G_{\text{прод}} - \sum \Delta G_{\text{реаген}}$$

## Примеры решения задач

### Пример 1.

Рассчитайте, какое количество теплоты выделится при гашении водой 25 кг извести?

Дано:	Решение
$M(\text{CaO}) = 25 \text{ кг}$	Запишем уравнение реакции гашения извести водой:
$\Delta H' ?$	$\text{CaO (к)} + \text{H}_2\text{O (ж)} = \text{Ca(OH)}_2 \text{ (к)}$

Используя следствие из закона Гесса, находим тепловой эффект химической реакции

$$\Delta H^0 = \Delta H_{298}^0 (\text{Ca(OH)}_2) - \Delta H_{298}^0 (\text{CaO}) - \Delta H_{298}^0 (\text{H}_2\text{O})$$

По справочнику находим теплоты образования (кДж/моль):

$$\Delta H_{298}^0 (\text{Ca(OH)}_2) = -985,0; \Delta H_{298}^0 (\text{CaO}) = -635,0; \Delta H_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}) = -286,0.$$

$$\Delta H^0 = -985,0 - (-635,0) - (-286,0) = -64,0 \text{ кДж/моль.}$$

Далее определяем количество вещества CaO

$$\nu (\text{CaO}) = m/M = 25 \cdot 10^3 / 56 = 0,45 \cdot 10^3 \text{ (моль)}$$

$$\Delta H' = \Delta H^0 \cdot \nu = 0,45 \cdot 10^3 \cdot (-64,0) = -28571,4 \text{ (кДж).}$$

**Ответ:**  $\Delta H' = -28571,4 \text{ кДж.}$

### Пример 2.

При взаимодействии 2,1 г железа с серой выделилось 3,77 кДж теплоты. Рассчитайте теплоту образования сульфида железа (II).

Дано:	Решение
$m(\text{Fe}) = 2,1 \text{ г}$	Запишем уравнение реакции:
$\Delta H^1 = -3,77 \text{ кДж}$	$\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$
$\Delta H_{298}^0 (\text{FeS}) ?$	Из уравнения реакции следует, что один моль сульфида железа образуется из одного моля железа. Следовательно, можно определить количество вещества FeS, зная, что $M(\text{Fe}) = 56 \text{ г/моль}$ :

$$\nu (\text{FeS}) = \nu (\text{Fe}) = m/M = 2,1 / 56 = 0,038 \text{ (моль)}$$

$$\text{Тогда } \Delta H_{298}^0 (\text{FeS}) = \Delta H^1 / \nu = (-3,77) / 0,038 = -100,5 \text{ (кДж/моль)}$$

**Ответ:**  $\Delta H_{298}^0 (\text{FeS}) = -100,5 \text{ кДж/моль}$

### Пример 3.

Вычислите  $\Delta H_{298}^0$  образования  $\text{MgCO}_3$  (к) при 298 К, пользуясь следующими данными:

$$1) \text{C (графит)} + \text{O}_2 (\text{г}) = \text{CO}_2 (\text{г}), \Delta H_{298}^0 = -393,5 \text{ кДж};$$

$$2) \text{Mg (к)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{г}) = \text{MgO (к)}, \Delta H_{298}^0 = -601,0 \text{ кДж};$$

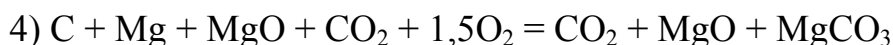
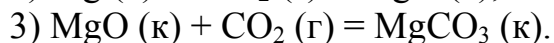
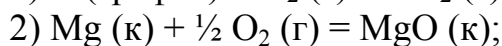
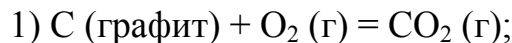
$$3) \text{MgO (к)} + \text{CO}_2 (\text{г}) = \text{MgCO}_3 (\text{к}), \Delta H_{298}^0 = -117,7 \text{ кДж.}$$

Решение

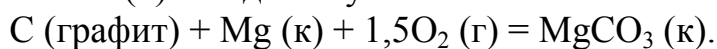
Теплоту образования сложного вещества из простых вычислить невозможно, так как  $\Delta H_{298}^0$  простого вещества = 0.

Тогда теплоты образования веществ рассчитывают с помощью промежуточных реакций, для которых указаны количества выделившейся или поглощенной теплоты.

В нашем случае  $\Delta H_{298}^0 \text{MgCO}_3$  находят, суммируя уравнения (1), (2) и (3), а также соответственно значения  $\Delta H_{298}^0$  каждой реакции.



Далее сократим одноименные члены в левой и правой части уравнения (4). Тогда получим:



$$\Delta H_{298}^0 (\text{MgCO}_3) = (-393,5) + (601,0) + (-117,7) = -1112,2 \text{ кДж/моль}.$$

**Ответ:**  $\Delta H_{298}^0 (\text{MgCO}_3) = -1112,2 \text{ кДж/моль}$

#### Пример 4.

Вычислите теплоту образования  $\Delta H_{298}^0$  пропана  $\text{C}_3\text{H}_8$ , если известно, что при сгорании 11 г его выделяется 554 кДж теплоты.

Дано:	Решение
$m(\text{C}_3\text{H}_8) = 11 \text{ г}$	Запишем уравнение реакции сгорания пропана:
$\Delta H^1 = -554 \text{ кДж}$	$\text{C}_3\text{H}_8 (\text{г}) + 5\text{O}_2 (\text{г}) = 3\text{CO}_2 (\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
$\Delta H_{298}^0 (\text{C}_3\text{H}_8) ?$	

Определяем количество сгоревшего пропана

$$\nu (\text{C}_3\text{H}_8) = m/M = 11 / 44 = 0,25 \text{ (моль)}$$

Далее находим тепловой эффект реакции

$$\Delta H = \Delta H^1 / \nu = (-554) / 0,25 = -2216 \text{ (кДж/моль)}$$

По закону Гесса находим теплоту образования пропана, используя уравнение реакции:

$$\Delta H = 3\Delta H_{298}^0 (\text{CO}_2) + 4\Delta H_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{298}^0 (\text{C}_3\text{H}_8) - 5\Delta H_{298}^0 (\text{O}_2) \quad (1)$$

По справочнику находим (кДж/моль):

$$\Delta H_{298}^0 (\text{CO}_2) = -393,5; \Delta H_{298}^0 (\text{H}_2\text{Oж}) = -286,0; \Delta H_{298}^0 (\text{O}_2) = 0.$$

Подставляем эти значения в выражение (1).

$$-2216 = 3 \cdot (-393,5) + 4 \cdot (-286,0) - \Delta H_{298}^0 (\text{C}_3\text{H}_8) - 5 \cdot 0.$$

$$\Delta H_{298}^0 (\text{C}_3\text{H}_8) = -108,5 \text{ (кДж/моль)}.$$

**Ответ:**  $\Delta H_{298}^0 (\text{C}_3\text{H}_8) = -108,5 \text{ кДж/моль}.$

### Пример 5.

Не производя вычислений установите знак изменения энтропии для следующих процессов:

- 1)  $2\text{NO} (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) = 2\text{NO}_2 (\text{г})$
- 2)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{к}) + 3\text{CO} (\text{г}) = 2 \text{Fe} (\text{к}) + 3\text{CO}_2 (\text{г})$
- 3)  $\text{CO}_2 (\text{к}) = \text{CO}_2 (\text{г})$

#### Решение

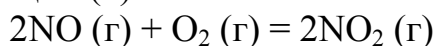
Так как энтропия системы растет с увеличением объема и зависит от агрегатного состояния, то для приведенных реакций:

1) в левой части равенства 3 объема газов, а в правой – 2 объема, следовательно  $\Delta S < 0$ .

2) в левой части равенства 3 объема CO, а в правой 3 объема CO<sub>2</sub>, (кристаллическое и жидкое состояния не учитываются, то есть наблюдается относительный порядок), то  $\Delta S = 0$ .

3) происходит расширение системы, то есть CO<sub>2</sub> переходит от относительного порядка в беспорядочное состояние и, следовательно,  $\Delta S > 0$ .

Чтобы убедиться в правильности ответов, можно  $\Delta S$  рассчитать по следствию из закона Гесса, используя справочные данные. Например, для реакции (1):



По справочнику находим стандартные энтропии (Дж/(моль·К):

$$S_{298}^0 (\text{NO}) = + 210,6; S_{298}^0 (\text{NO}_2) = + 240,2; S_{298}^0 (\text{O}_2) = + 205,0.$$

$$\Delta S = 2S_{298}^0 (\text{NO}_2) - 2S_{298}^0 (\text{NO}) - S_{298}^0 (\text{O}_2) = 2 \cdot 240,2 - 2 \cdot 210,6 - 205,0 = - 145,8 \text{ (Дж/моль·К)}, \text{ то есть } \Delta S < 0.$$

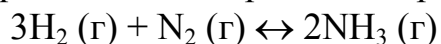
**Ответ:**  $\Delta S < 0$

### Пример 6.

Определите возможность самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении  $3\text{H}_2 (\text{г}) + \text{N}_2 (\text{г}) = 2\text{NH}_3 (\text{г})$ , и температуру, при которой равновероятны оба направления этой реакции. Вычислите константу равновесия.

#### Решение

Возможность самопроизвольного протекания реакции



можно определить по значению изменения свободной энергии  $\Delta G$  из выражения

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

Находим  $\Delta H$  – тепловой эффект химической реакции по следствию из закона Гесса:

$$\Delta H = 2\Delta H_{298}^0 (\text{NH}_3) - 3\Delta H_{298}^0 (\text{H}_2) - \Delta H_{298}^0 (\text{N}_2).$$



Выписываем справочные данные теплот образования и энтропий:

$\Delta H_{298}^0$ (кДж/моль)	$N_2$ 0	$H_2$ 0	$NH_3$ - 46,2
$S_{298}^0$ (Дж/моль·К)	191,5	130,5	192,6

$$\Delta H = 2 \cdot (-46,2) - 3 \cdot 0 - 0 = -92,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S = 2 \cdot S_{298}^0 (NH_3) - S_{298}^0 (H_2) - S_{298}^0 (N_2) = 2 \cdot 192,6 - 3 \cdot 130,5 - 191,5 = -7,8 \text{ Дж/моль·К};$$

$$\Delta G = -92,4 - 298 \cdot (-197,5 \cdot 10^{-3}) = -33,5 \text{ кДж/моль}.$$

Так как  $\Delta G < 0$ , то реакция самопроизвольно может протекать в прямом направлении.

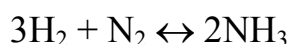
Далее определим константу равновесия реакции из выражения:

$$\Delta G = -RT \ln K = -RT \cdot 2,3 \lg K$$

$$\text{Отсюда } \lg K = \Delta G / -RT \cdot 2,3 = -33,5 / -8,31 \cdot 298 \cdot 2,3 = 0,0059 = 5,9 \cdot 10^{-3}$$

$$K = 1,014$$

Определим температуру, при которой равновероятны оба направления реакции:



$$\Delta G = 0 \text{ (равновесие)}, \text{ тогда } \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$T = \Delta H / \Delta S \cdot 10^{-3} = -33,5 / -197,5 \cdot 10^{-3} = 343,6 \text{ К} = 70,6 \text{ }^\circ\text{C}$$

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Теплота образования метана  $CH_4$  равна 74,85 кДж/моль. Вычислите количество теплоты, которое выделяется при сгорании 200 л газа (н.у.).

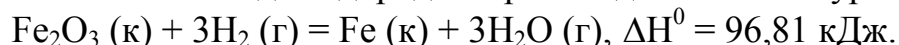
2. Вычислите количество выделившейся теплоты при сгорании 10 кг этилена ( $C_2H_4$ ).

3. Уравнение реакции сгорания сероводорода



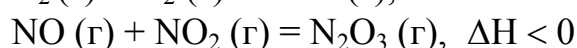
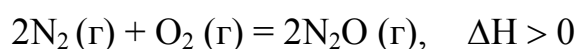
Вычислите теплоту образования  $H_2S$ .

4. Восстановление оксида водородом происходит согласно уравнению

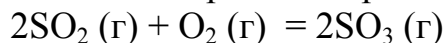


Возможно ли протекание этой реакции в стандартных условиях, если изменение энтропии  $\Delta S^0 = 138,7 \text{ Дж/(моль·К)}$ ? При какой температуре начнется восстановление оксида железа?

5. Какие из реакций образования оксидов азота, и при каких температурах (высоких или низких) могут в стандартных условиях протекать самопроизвольно?



6. Рассчитайте изменение стандартной энтропии реакции

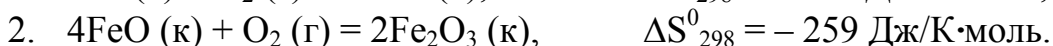


Будет ли данная реакция протекать самопроизвольно в изолированной системе при стандартных условиях?

7. Учитывая, что  $\text{NO}_2$  (г) окрашен, а  $\text{N}_2\text{O}_4$  (г) бесцветен и, учитывая знак изменения энтропии в реакции  $2\text{NO} (\text{г}) = \text{N}_2\text{O}_4 (\text{г})$  с ростом температуры, предскажите, как изменится окраска в системе:

а) усилится, б) ослабнет.

8. Рассчитайте изменение стандартной энтропии системы при образовании оксида железа (III) из простых веществ:



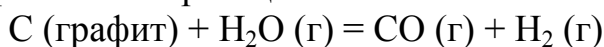
Объясните знак  $\Delta S$ .

9. При взаимодействии Al с хлороводородом в сосуде объемом 5 л остался один газ – водород. Какая масса Al прореагировала и сколько теплоты выделилось при этом?

10. По справочным данным определите значение константы диссоциации угольной кислоты по первой ступени. Рассчитайте стандартное значение изменения энергии Гиббса для этой реакции.

11. При взаимодействии 2 молей натрия с 1 моль брома выделилось 761,4 кДж теплоты. Какова теплота образования бромида натрия?

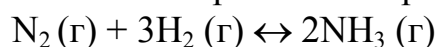
12. Константа равновесия реакции:



при стандартной температуре равна  $7,8 \cdot 10^{-17}$ . В каком направлении смещено равновесие? Рассчитайте изменение энергии Гиббса при протекании реакции.

13. При взаимодействии газообразного метана ( $\text{CH}_4$ ) и сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) образуются сероуглерод  $\text{CS}_2(\text{г})$  и водород. Напишите уравнение этой реакции и вычислите изменение энтропии.

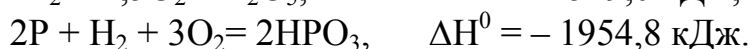
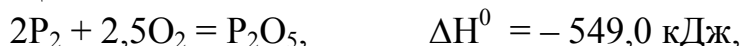
14. Вычислите изменение энергии Гиббса при стандартной температуре и определите значение константы равновесия реакции:



Определите температуру, при которой  $\Delta G = 0$  и сделайте вывод о направлении реакции выше и ниже этой температуры.

15. Определите количество теплоты, выделяющейся при взаимодействии 50 г фосфорного ангидрида ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) с водой по уравнению реакции:

$\text{P}_2\text{O}_5 (\text{к}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = 2\text{HPO}_3 (\text{ж})$ , если тепловые эффекты реакций следующие:



## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

## 4.1. Скорость химических реакций

**Химическая кинетика** изучает химические реакции с точки зрения скорости их протекания. Скорость химической реакции измеряется изменением концентрации веществ, вступающих в реакцию или образующихся в результате реакции за единицу времени:

$$v = \pm \frac{\Delta C_M}{\Delta \tau} \quad (\text{моль/л} \cdot \text{с}) \quad (1)$$

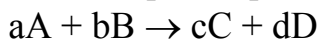
Скорость реакции не остается постоянной вследствие непрерывного изменения концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции и выражение (4.1) характеризует среднюю скорость в течение временного отрезка  $\tau$ . Истинная скорость реакции в данный момент времени выражается производной от концентрации по времени.

$$v = \pm \frac{dC_M}{d\tau} \quad (2)$$

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентраций, температуры, присутствия катализаторов.

*Закон действия масс* (закон Гульдберга-Вааге) – зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ: *при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*

Для реакции



$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (3)$$

где  $k$  – константа скорости химической реакции,

$a$  и  $b$  – стехиометрические коэффициенты.

При наличии в реакционной системе газовых фаз увеличение или уменьшение давления соответственно увеличивает или уменьшает концентрацию реагирующих веществ, что и определяет зависимость скорости реакции от давления.

В случае гетерогенных реакций концентрации веществ, находящихся в твердой фазе представляют собой постоянную величину и в уравнение закона действия масс не включаются.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется *правилом Вант-Гоффа*: скорость реакции возрастает в 2-4 раза при повышении температуры системы на каждые 10 градусов:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{(T_2 - T_1)/10} \quad (4)$$

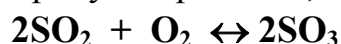
где  $v_1$  – скорость реакции при температуре  $T_1$ ;  $v_2$  – скорость реакции при температуре  $T_2$ ;  $\gamma$  – температурный коэффициент (как правило,  $\gamma = 2-4$ )

## 4.2. Химическое равновесие

*Необратимыми* называют химические реакции, в результате которых исходные вещества практически полностью превращаются в продукты. Необратимые реакции могут протекать только в одном направлении, например:



*Обратимыми* называют химические реакции, идущие одновременно в двух противоположных направлениях, в результате чего в реакционной смеси присутствуют как продукты реакции, так и исходные вещества:



В тот момент, когда *скорость прямой реакции* (синтез продуктов) становится *равной скорости обратной реакции* (разложение продуктов с образованием исходных соединений), в системе устанавливается *химическое равновесие*. Количественной характеристикой химического равновесия является *константа равновесия (K)*, представляющая собой отношение констант скорости прямой и обратной реакций. По значению константы равновесия можно судить о степени превращения исходных соединений в продукты реакции.

Для реакции  $\mathbf{aA + bB \leftrightarrow cC + dD}$

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b} \quad (5)$$

где  $k_1, k_2$  – константы скорости прямой и обратной реакций;  $a, b, c, d$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;  $[\text{A}], [\text{B}], [\text{C}], [\text{D}]$  – равновесные молярные концентрации соединений A, B, C, D.

Нарушение равновесия наблюдается при изменении концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (для газов).

Влияние изменения условий на положение равновесия определяется *принципом Ле-Шателье*:

*при всяком внешнем воздействии на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, в ней протекают процессы, приводящие к уменьшению оказанного воздействия:*

- при увеличении концентрации какого-либо вещества равновесие смещается в сторону расхода этого вещества;
- при повышении температуры равновесие смещается в направлении эндотермической, а при понижении – экзотермической реакций;
- при увеличении давления равновесие смещается в сторону уменьшения объема, а при понижении – в сторону увеличения объема системы. В системах, объем которых в ходе процесса остается постоянным, изменение давления не приводит к смещению равновесия.

Принцип Ле-Шателье справедлив и для равновесных систем, не связанных с химическими превращениями (кипение, кристаллизация, растворение и другими).

## Примеры решения задач

### Пример 1

Определите среднюю скорость реакции  $\text{CO} + 2\text{SO}_3 = \text{CS}_2 + 4\text{O}_2$ , если через 40 секунд после начала реакции молярная концентрация сероуглерода составляла 0,22 моль/л, а через 90 секунд – 0,28 моль/л.

<p>Дано:</p> <p><math>\tau_1 = 40</math> с.</p> <p><math>\tau_2 = 90</math> с.</p> <p><math>C_1(\text{CS}_2) = 0,22</math> моль/л</p> <p><math>C_2(\text{CS}_2) = 0,28</math> моль/л</p> <hr/> <p><math>v_{\text{ср}} ?</math></p>	<p style="text-align: center;">Решение</p> <p>Для определения средней скорости реакции воспользуемся выражением:</p> $v_{\text{ср}} = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{0,28 - 0,22}{90 - 40} = 0,0012 \text{ (моль/(л·с))}$ <p><b>Ответ:</b> <math>v_{\text{ср}} = 0,0012</math> моль/(л·с)</p>
--	--

### Пример 2

Во сколько раз следует увеличить давление, чтобы скорость образования  $\text{NO}_2$  по реакции  $2\text{NO}_{(\text{г.})} + \text{O}_{2(\text{г.})} = 2\text{NO}_{2(\text{г.})}$  возросла в 500 раз?

<p>Дано:</p> <p><math>v_2 = 500 v_1</math></p> <hr/> <p><math>P_2 ?</math></p>	<p style="text-align: center;">Решение</p> <p style="text-align: center;"><math>2\text{NO}_{(\text{г.})} + \text{O}_{2(\text{г.})} = 2\text{NO}_{2(\text{г.})}</math></p> <p>Выразим скорость реакции до повышения давления:</p> <p><math>v_1 = k \cdot C^2(\text{NO}) \cdot C(\text{O}_2)</math></p>
--	---

При увеличении давления в  $x$  раз концентрация реагирующих газов также возрастет в  $x$  раз. Таким образом, после повышения давления скорость данной реакции будет выражаться следующим уравнением:

$$v_2 = k \cdot (xC(\text{NO}))^2 \cdot xC(\text{O}_2).$$

По условию задачи  $500 v_1 = v_2$   
 $500k \cdot C^2(\text{NO}) \cdot C(\text{O}_2) = k \cdot (xC(\text{NO}))^2 \cdot xC(\text{O}_2); \quad 500 = x^3$ , следовательно  $x = 7,94$ . Таким образом, для увеличения скорости реакции в 500 раз надо увеличить давление в 7,94 раза.

**Ответ:**  $P_2 = 7,94 P_1$

### Пример 3

При  $25^\circ\text{C}$  некоторая реакция заканчивается за 4 минуты. Вычислите, через какое время завершится данная реакция, если ее проводить при  $45^\circ\text{C}$ . Температурный коэффициент реакции равен 3.

<p>Дано:</p> <p><math>\tau_1 = 4</math> мин.</p> <p><math>T_1 = 25^\circ\text{C}</math></p> <p><math>T_2 = 45^\circ\text{C}</math></p> <p><math>\gamma = 3</math></p> <hr/> <p><math>\tau_2 ?</math></p>	<p style="text-align: center;">Решение</p> <p>Определим изменение скорости реакции при повышении температуры по формуле:</p> $\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{(T_2 - T_1)/10} = 3^{(45 - 25)/10} = 3^2 = 9$ <p>Скорость реакции обратно пропорциональна времени:</p> $\tau_2 = \frac{\tau_1}{9} = \frac{4 \cdot 60}{9} = 26,7 \text{ (с)}$
--	--

**Ответ:**  $\tau_2 = 26,7$  с.

#### Пример 4

Две реакции при 320 К протекают с одинаковой скоростью. Температурные коэффициенты скорости первой и второй реакции равны соответственно 2 и 3. Каким будет соотношение скоростей этих реакций при 340 К?

Дано:

$$T_1 = 320 \text{ К}$$

$$T_2 = 340 \text{ К}$$

$$\gamma_1 = 2$$

$$\gamma_2 = 3$$

$$v_1 / v_2 ?$$

Решение

При 340 К для первой и второй реакций соответственно:

$$\frac{v_2'}{v_1'} = \gamma = \frac{(T_2 - T_1)/10}{(340 - 320)/10} = 2 = 4$$

$$\frac{v_2''}{v_1''} = \gamma = \frac{(T_2 - T_1)/10}{(340 - 320)/10} = 3 = 9$$

При 320 К  $v_1' = v_1''$ , тогда при 340 К:

$$\frac{v_2'}{v_1'} : \frac{v_2''}{v_1''} = \frac{4}{9}$$

Ответ:

$$\frac{v_2'}{v_2''} = \frac{4}{9}$$

#### Пример 5

В реактор емкостью 10 л поместили 14 г угарного газа CO и 35,6 г газообразного хлора. При некоторой температуре установилось равновесие  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$ . Вычислите константу равновесия, если в результате реакции образовалось 49,5 г  $\text{COCl}_2$ .

Дано:

$$V = 10 \text{ л}$$

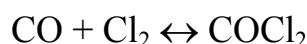
$$m(\text{CO}) = 14 \text{ г}$$

$$m(\text{Cl}_2) = 35,6 \text{ г}$$

$$m(\text{COCl}) = 49,5 \text{ г}$$

$$K_c ?$$

Решение



$$M(\text{CO}) = 28 \text{ г/моль}, M(\text{Cl}_2) = 70 \text{ г/моль}, M(\text{COCl}) = 63,5 \text{ г/моль}$$

$$K_c = \frac{[\text{COCl}]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]}$$

$$K_c = \frac{m_{\text{COCl}}}{m_{\text{CO}} \cdot m_{\text{Cl}_2}}$$

$$[\text{CO}] = C_M = \frac{v_{\text{CO}}}{V} = \frac{m_{\text{CO}}}{M \cdot V} = \frac{14}{28 \cdot 10} = 0,05 \text{ моль/л}$$

Аналогично определяем равновесные концентрации хлора и фосгена:

$$[\text{Cl}_2] = \frac{m_{\text{Cl}_2}}{M \cdot V} = \frac{35,6}{70 \cdot 10} = 0,051 \frac{\text{моль}}{\text{л}}, [\text{COCl}] = \frac{m_{\text{COCl}}}{M \cdot V} = \frac{49,5}{63,3 \cdot 10} = 0,078 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$K_c = \frac{0,078}{0,05 \cdot 0,051} = 30,6$$

Ответ:  $K_c = 30,6$

### Пример 6

При некоторой температуре константа равновесия реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$  равна 4. Исходные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  равны по 1 моль/л. Вычислите равновесные концентрации йода и водорода.

Дано:

$$K_c = 4$$

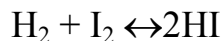
$$C^0(\text{H}_2) = 1 \text{ моль/л}$$

$$C^0(\text{I}_2) = 1 \text{ моль/л}$$

$$[\text{H}_2] \text{ ?}$$

$$[\text{I}_2] \text{ ?}$$

Решение



$$[\text{HI}]^2$$

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$$

$$[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$$

По уравнению реакции одинаковое количество йода и водорода подверглось превращению. Обозначим количество  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$ , которые прореагировали через  $x$ , тогда

$$[\text{I}_2] = [\text{H}_2] = C^0(\text{H}_2) - x = 1 - x$$

Причем, из 1 моль  $\text{H}_2$  и 1 моль  $\text{I}_2$  образовалось 2 моль  $\text{HI}$ , следовательно  $[\text{HI}] = 2x$ .

Подставив значения равновесных концентраций в выражение константы равновесия, получим следующее выражение:

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

Решая уравнение, находим:  $x = 0,5$  моль/л. Поскольку равновесные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  равны, то  $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 1 - 0,5 = 0,5$  моль/л

**Ответ:**  $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,5$  моль/л.

### Пример 7

В реактор емкостью 3 л поместили 1,5 моля  $\text{NO}_2$ . При некоторой температуре установилось равновесие  $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$  с константой равновесия  $K = 7,15$ . Вычислите равновесную концентрацию  $\text{NO}_2$ .

Дано:

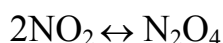
$$V = 3 \text{ л}$$

$$v(\text{NO}_2) = 1,5 \text{ моль}$$

$$K_c = 7,15$$

$$[\text{NO}_2] \text{ ?}$$

Решение



Равновесную концентрацию  $\text{NO}_2$  можно вычислить из выражения константы равновесия реакции:

$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$

Для выражения значений равновесных концентраций, определим величину исходной концентрации  $\text{NO}_2$ :

$$C(\text{NO}_2) = \frac{v}{V} = \frac{1,5}{3} = 0,5 \text{ (моль/л)}$$

Количество  $\text{NO}_2$ , которое подверглось превращению, обозначим через  $x$ . Тогда  $[\text{NO}_2] = C(\text{NO}_2) - x = 0,5 - x$ .

По уравнению процесса из 2 молей  $\text{NO}_2$  образуется 1 моль  $\text{N}_2\text{O}_4$ , следовательно,  $[\text{N}_2\text{O}_4] = x/2$ .

Подставив значения равновесных концентраций в выражение константы равновесия, получим следующее уравнение

$$7,15 = \frac{x}{2(0,5 - x)^2}$$

Решение уравнения приводит к корням  $x_1 = 0,73$  и  $x_2 = 0,35$ .

Первый корень не имеет физического смысла (нельзя израсходовать больше, чем взяли). Таким образом,  $[\text{NO}_2] = 0,5 - 0,35 = 0,15$  (моль/л).

**Ответ:**  $[\text{NO}_2] = 0,15$  моль/л.

### Пример 8

Реакция между веществами А и В протекает по уравнению  $\text{A}_{(\text{г})} + 2\text{B}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{C}_{(\text{г})} + \text{D}_{(\text{г})}$ . Исходные концентрации веществ А и В составляют 6 моль/л и 5 моль/л соответственно. Найдите константу равновесия данной реакции, если к моменту достижения равновесия прореагировало 80 % вещества В.

Дано:

$C^0(\text{A}) = 6$  моль/л

$C^0(\text{B}) = 5$  моль/л

$\Delta C(\text{B}) = 80\%$

$K_c$  ?

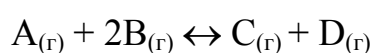
$[\text{A}]$  ?

$[\text{B}]$  ?

$[\text{C}]$  ?

$[\text{D}]$  ?

Решение



Константа равновесия данного процесса равна:

$$K_c = \frac{[\text{C}] \cdot [\text{D}]}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]^2}$$

Найдем, какое количество вещества В прореагировало:

$$\Delta C(\text{B}) = 5 \cdot 0,8 = 4 \text{ моль/л}$$

Для определения равновесной концентрации вещества В требуется из начального количества вещества В вычесть то количество вещества В, которое прореагировало:

$$[\text{B}] = C^0(\text{B}) - \Delta C(\text{B}) = 5 - 4 = 1 \text{ моль/л}$$

Все дальнейшие расчеты по нахождению  $[\text{A}]$ ,  $[\text{C}]$ ,  $[\text{D}]$  следует вести по количеству прореагировавшего вещества  $\Delta C(\text{B}) = 4$  моль/л.

По уравнению процесса с 2 молями вещества В реагирует 1 моль вещества А, так как в реакцию вступило 4 моля вещества В, количество прореагировавшего вещества А составляет 2 моль:  $\Delta C(\text{A}) = 2$  моль/л. Тогда

$$[\text{A}] = C^0(\text{A}) - \Delta C(\text{A}) = 6 - 2 = 4 \text{ моль/л.}$$

По уравнению реакции находим равновесные концентрации продуктов реакции: из 2 молей вещества В образуется по одному молю веществ С и D: 2 моль С(B) – 1 моль С(C)

4 моль – x моль,

таким образом,  $[\text{C}] = [\text{D}] = 2$  моль/л. Следовательно:

$$K_c = \frac{2 \cdot 2}{1^2 \cdot 4} = 1$$

**Ответ:**  $K_p = 1$ ;  $[\text{A}] = 4$  моль/л;  $[\text{B}] = 1$  моль/л;  
 $[\text{C}] = 2$  моль/л;  $[\text{D}] = 2$  моль/л.

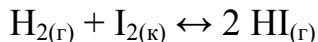


### Пример 9

Определите изменение общего давления в реакторе к моменту установления равновесия в системе:  $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{к})} \leftrightarrow 2 \text{HI}_{(\text{г})}$ , если исходные концентрации  $[\text{H}_2]_0 = 40 \text{ моль/м}^3$ , а равновесные концентрации  $[\text{H}_2]_{\text{р}} = 10 \text{ моль/м}^3$ ,  $[\text{HI}]_{\text{р}} = 60 \text{ моль/м}^3$ .

Дано:  
 $C_{\text{H}_2}^0 = 40 \text{ моль/м}^3$   
 $[\text{H}_2] = 10 \text{ моль/м}^3$   
 $[\text{HI}] = 60 \text{ моль/м}^3$   
 $\Delta p_{\text{общ}} ?$

Решение:



В исходной гетерогенной системе присутствовало одно газообразное вещество – водород, поэтому общее давление в системе определялось только парциальным давлением водорода.

Используя основной газовый закон:  $p = C \cdot R \cdot T$ , определим исходное парциальное давление водорода, равное общему давлению в исходной системе:

$$p_{\text{общ}}^0 = p_{\text{H}_2}^0 = 40 \cdot 8,314 \cdot 400 = 133 \text{ кПа.}$$

В равновесной гетерогенной системе присутствуют два газа: водород и иодид водорода. Соответственно, равновесные парциальные давления газов составляют:  $p_{\text{H}_2} = 10 \cdot 8,314 \cdot 400 = 33,3 \text{ кПа}$

$$p_{\text{HI}} = 60 \cdot 8,314 \cdot 400 = 199,7 \text{ кПа}$$

Общее давление в равновесной гетерогенной системе определяется суммой равновесных парциальных давлений входящих в нее газов и составляет:  $p_{\text{общ}} = p_{\text{H}_2} + p_{\text{HI}} = 33,3 + 199,7 = 233 \text{ кПа.}$

Таким образом:  $\Delta p_{\text{общ}} = p_{\text{общ}} - p_{\text{общ}}^0 = 233 - 133 = 100 \text{ кПа.}$  Общее давление в реакторе увеличится на 100 кПа.

**Ответ:**  $\Delta p_{\text{общ}} = 100 \text{ кПа.}$

### КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. В ходе реакции, протекающей по уравнению  $2\text{A} + 3\text{B} = \text{C}$ , за определенный период времени концентрация вещества А уменьшилась на 0,04 моль/л. Как при этом изменилась концентрация вещества В?

2. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению  $2\text{A} + \text{B} = \text{C}$ . Исходные концентрации веществ А и В составляют 4 моль/л и 3 моль/л соответственно. Константа скорости реакции  $k = 0,05$ . Вычислите скорость химической реакции в момент, когда в реакционной смеси концентрация вещества В составляет 1,5 моль/л.

3. При температуре 400 К исходная концентрация водяного пара составляет 0,1 моль/л. Как изменится общее давление в гетерогенной системе  $\text{C}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})}$ , если к моменту равновесия прореагировало 80 % исходного газообразного вещества.

4. Во сколько раз уменьшится скорость прямой реакции  $\text{Cl}^- + \text{HClO} = \text{Cl}_2 + \text{OH}^-$  при разбавлении реагирующей смеси в 6 раз?

5. Определите среднюю скорость реакции  $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{S}_{(\text{ж})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$ , если через 60 с. после начала реакции молярная концентрация сероводорода составляла 0,24 моль/л, а через 100 с стала равна 0,30 моль/л.

6. Реакция идет согласно уравнению  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{NOCl}$ . Исходные концентрации равны  $C(\text{NO}) = 0,4$  моль/л,  $C(\text{Cl}_2) = 0,3$  моль/л. Во сколько раз изменится скорость реакции по сравнению с первоначальной в тот момент, когда успеет прореагировать 30 % оксида азота?

7. Вычислите, при какой температуре реакция закончится за 20 минут, если при 30 °С на это требуется 3 часа. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

8. При увеличении температуры от 50 до 90 °С скорость химической реакции возросла в 81 раз. Определите температурный коэффициент скорости реакции.

9. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 2,0. Как изменится скорость реакции, если понизить температуру на 30 °С?

10. Определите константу равновесия системы  $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ , если исходная концентрация  $\text{N}_2\text{O}_4$  равна 0,8 моль/л и в равновесной смеси диссоциация его равна 75%.

11. Константа равновесия реакции  $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C} + \text{D}$  при некоторой температуре равна единице. Начальная концентрация  $C^0(\text{A}) = 0,02$  моль/л. Сколько процентов вещества А подвергается превращению, если начальные концентрации  $C^0(\text{B})$  равны 0,02; 0,1 и 0,2 моль/л?

12. Определите равновесные концентрации газообразных веществ для реакции  $\text{LiH}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{LiOH}_{(\text{ж})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ , протекающей при постоянной температуре, если молярная концентрация паров воды равна 0,75 моль/л, а водорода 0,15 моль/л. Константа равновесия составляет 2,21.

13. Вычислите константу равновесия реакции  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ , если в сосуд вместимостью 5 литров загрузили 2,4 г  $\text{N}_2$  и 2 г  $\text{H}_2$ , а в равновесной смеси находится 0,85 г  $\text{NH}_3$ .

14. Определите константу равновесия реакции  $4\text{HI}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{I}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ , если начальные количества реагентов были равны 2,4 моль HI и 1,2 моль  $\text{O}_2$ , а к моменту равновесия осталось непрореагировавших 0,8 моль HI. Объем реактора равен 4 л.

15. В реакторе объемом 5 л поместили 7,2 г водорода. После нагревания до некоторой температуры  $\text{TeO}_{2(\text{к})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{Te}_{(\text{к})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$  возникло равновесие, а количество водяного пара составило 4,4 г. Рассчитайте константу равновесия.

16. Вычислите константу равновесия реакции  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$ , происходящей в сосуде объемом 3 л, если в реакцию было введено 3 г кислорода и 43 г оксида серы (IV) и к моменту равновесия прореагировало 25% кислорода.

17. Определите равновесные концентрации и константу равновесия системы  $\text{CdO}_{(т)} + \text{H}_{2(г)} \leftrightarrow \text{Cd}_{(т)} + \text{H}_2\text{O}_{(пар)}$  при  $T=525 \text{ К}$ , если начальная концентрация водорода  $0,4 \text{ моль/л}$ , а к моменту достижения равновесия водорода прореагировало  $20 \%$ .

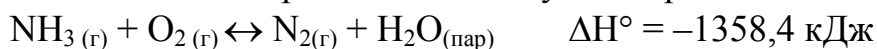
18. Как изменится общее давление в гетерогенной системе  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(т)} + 2\text{HCl}_{(г)} \leftrightarrow \text{FeCl}_{2(т)} + \text{Cl}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ , если при некоторой температуре исходная концентрация паров соляной кислоты составляла  $0,1 \text{ моль/л}$ , а к моменту равновесия прореагировало  $80 \%$  исходного газообразного вещества.

19. В реакторе объемом  $600 \text{ мл}$  проводят реакцию при  $T=\text{const}$ :  $\text{CH}_{4(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \leftrightarrow \text{CCl}_{4(г)} + \text{HCl}_{(г)}$ . Равновесная концентрация каждого газообразного вещества составляет  $0,3 \text{ моль/л}$ . Для смещения равновесия добавляют  $0,2 \text{ моль}$  хлора. Определите новые равновесные концентрации газообразных веществ.

20. При постоянной температуре состояние равновесия в реакции  $2\text{ZnS}_{(т)} + 3\text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{ZnO}_{(т)} + 2\text{SO}_{2(г)}$  установилось при равновесной концентрации кислорода, равной  $0,4 \text{ моль/л}$ . Установите концентрацию  $\text{SO}_2$  в некоторый момент протекания реакции, если концентрация  $\text{O}_2$  в этот момент равна  $2 \text{ моль/л}$ , при  $K_c=12,5$ .

21. В какую сторону при понижении давления сместится равновесие в системе  $\text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ ?

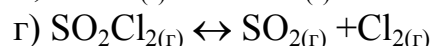
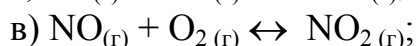
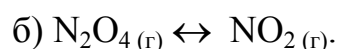
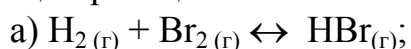
22. Как повлияет на равновесие следующих реакций:



понижение температуры, повышение давления?

23. В каком направлении сместится равновесие реакции  $\text{FeCl}_{3(ж)} + \text{KCNS}_{(ж)} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CNS})_{3(ж)} + \text{KCl}_{(ж)}$  если концентрацию  $\text{FeCl}_3$  увеличили с  $0,1$  до  $0,3 \text{ моль/л}$ , а концентрацию  $\text{KCl}$  с  $0,4$  до  $1,2 \text{ моль/л}$ ?

24. Как будет влиять увеличение давления на состояние равновесия в следующих реакциях:



25. В каком направлении сместиться равновесие в системе  $\text{CH}_{4(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$  при понижении давления в системе, при увеличении концентрации водорода?

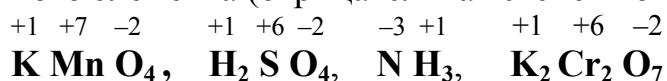
26. Укажите, какие изменения концентраций реагирующих веществ сместят равновесие реакции  $\text{CH}_{4(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \leftrightarrow \text{CCl}_{4(г)} + \text{HCl}_{(г)}$  вправо?

27. В какую сторону сместится химическое равновесие обратимой реакции  $\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow \text{NO}_{2(г)}$  при увеличении концентрации одного из исходных продуктов; при увеличении концентрации образующегося продуктов?

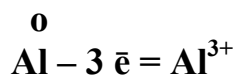
## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Химические реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов нескольких элементов реагирующих веществ, называются **окислительно-восстановительными**.

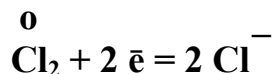
**Степень окисления** (окислительное число) – это условный заряд атома в соединении, вычисляемый из допущения, что все связи в этом соединении являются ионными, и равный числу электронов, смещенных от атома данного элемента (положительная степень окисления) или к атому данного элемента (отрицательная степень окисления).



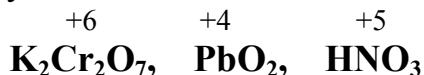
**Восстановители** – атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны; процесс отдачи электронов называется **окислением**. Процесс окисления сопровождается увеличением степени окисления соответствующих элементов, входящих в состав восстановителя:



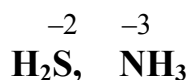
**Окислители** – атомы, молекулы или ионы, принимающие электроны; процесс присоединения электронов называется **восстановлением**. Процесс восстановления сопровождается понижением степени окисления элементов, входящих в состав окислителя:



Соединения, в состав которых входят атомы элементов в своей *максимальной положительной* степени окисления, могут только восстанавливаться, выступая в качестве окислителей:



Соединения, содержащие элементы в их *минимальной* степени окисления, могут только окисляться, выполняя функцию восстановителей:



**Правила определения степени окисления атомов  
в свободном состоянии и в химических соединениях:**

1) степень окисления атомов в молекулах простых веществ равна нулю ( $F_2$ ,  $O_3$ ,  $Al$ ,  $Cl_2$ );

2) алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекулах равна нулю, то есть молекула электронейтральна;

3) алгебраическая сумма степеней окисления атомов в ионах равна электрическому заряду данного иона;

4) металлы в своих соединениях проявляют только положительные степени окисления;

5) *постоянную* степень окисления *в соединениях* проявляют:

**металлы главной подгруппы 1 группы** периодической системы элементов имеют степень окисления, равную *плюс одному (+1)*;

**металлы главной подгруппы 2 группы** (включая  $Cd$  и  $Zn$  из побочной подгруппы) имеют степень окисления, равную *плюс двум (+2)*;

**алюминий** имеет степень окисления, равную *плюс трем (+3)*;

**фтор** в соединениях имеет степень окисления – *минус один (–1)*;

**водород** в большинстве соединений имеет степень окисления, равную *плюс одному (+1)*;

*исключение составляют гидриды металлов ( $CaH_2$ ,  $KH$ ), где степень окисления водорода равна минус одному (–1)*;

**кислород** в большинстве соединений имеет степень окисления, равную *минус двум (–2)*;

*исключения составляют:*

*пероксиды ( $H_2O_2$ ,  $Na_2O_2$ ) – здесь кислород имеет степень окисления, равную минус одному (–1)*;

*фторид кислорода ( $OF_2$ ) – здесь кислород имеет степень окисления, равную плюс двум (+2)*;

*дифторид кислорода ( $O_2F_2$ ) – здесь кислород имеет степень окисления, равную плюс одному (+1)*

**Классификация окислительно-восстановительных реакций**

1) *межмолекулярные* – реакции, в ходе которых окислитель и восстановитель находятся в разных веществах;

2) *внутримолекулярные* – реакции, в ходе которых и окислитель и восстановитель (атомы разных элементов) находятся в составе одного вещества;

3) *диспропорционирования* (самоокисления-самовосстановления) – реакции, в ходе которых атомы одного и того же элемента, находящиеся в составе одного вещества, являются и окислителем (понижают степень окисления) и восстановителем (повышают степень окисления)

## Составление окислительно-восстановительных реакций

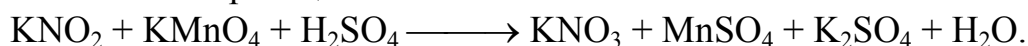
Существует несколько способов составления уравнений окислительно-восстановительных реакций. Наиболее распространенными являются *метод электронного баланса* и *ионно-электронный метод*.

### Метод электронного баланса

Метод электронного баланса основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных веществах и продуктах реакции и предусматривает соблюдение **правила**: число электронов, отданных восстановителями, равно числу электронов, принятых окислителями.

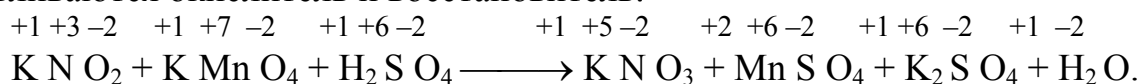
Сущность метода электронного баланса рассмотрим на примере составления уравнения окислительно-восстановительной реакции.

**Пример 1.** Рассчитать коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции



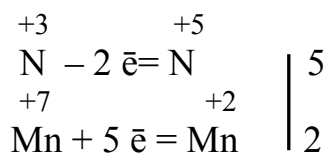
#### Основные этапы составления уравнения реакции:

1) определяются степени окисления элементов в соединениях, устанавливаются окислитель и восстановитель:

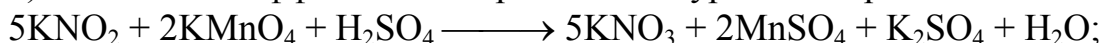


Из схемы реакции видно, что степень окисления азота повысилась от +3 до +5, следовательно,  $\text{KNO}_2$  – восстановитель и в процессе реакции окисляется до  $\text{KNO}_3$ . Степень окисления марганца меняется от +7 до +2, следовательно,  $\text{KMnO}_4$  – окислитель и в процессе реакции восстанавливается до  $\text{MnSO}_4$ ;

2) составляются уравнения электронного баланса и находятся коэффициенты при восстановителе и окислителе (*основные коэффициенты*):



3) основные коэффициенты переносятся в уравнение реакции



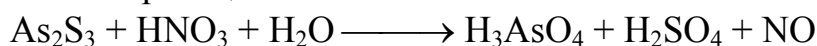
4) из сопоставления левой и правой частей находятся коэффициенты для остальных участников реакции в следующем порядке: сначала уравнивается число атомов металлов, далее – число атомов неметаллов (кроме водорода), в последнюю очередь уравнивается число атомов водорода.

Окончательно уравнение будет иметь вид



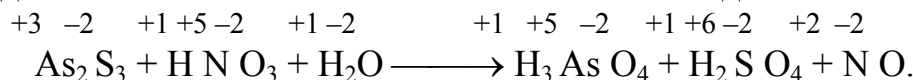
Для проверки правильности найденных коэффициентов проверяется равенство атомов кислорода в левой и правой частях уравнения.

**Пример 2.** Используя метод электронного баланса, расставить коэффициенты в уравнении реакции:



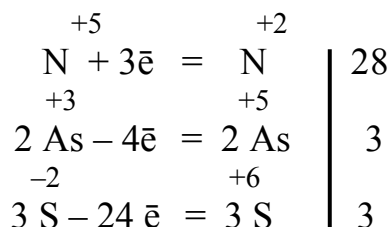
**Решение.**

Определяются степени окисления элементов в соединениях:

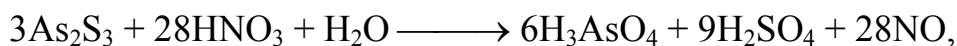


Из схемы реакции видно, степень окисления азота уменьшается от +5 до +2, следовательно, происходит процесс восстановления ( $\text{HNO}_3$  – окислитель), а степени окисления повышаются сразу у двух элементов: у мышьяка от +3 до +5 и у серы от минус 2 до +6, следовательно, эти два элемента в процессе реакции окисляются ( $\text{As}_2\text{S}_3$  – восстановитель).

Составляем электронные уравнения и добиваемся электронного баланса, учитывая индексы при атомах мышьяка и серы и суммируя число отданных электронов (принято 3 электрона, а отдано  $24 + 4 = 28$  электронов):

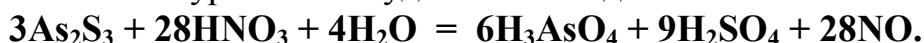


Перенесем основные коэффициенты в уравнение реакции:



а затем найдем коэффициент при  $\text{H}_2\text{O}$ .

Окончательно уравнение будет иметь вид

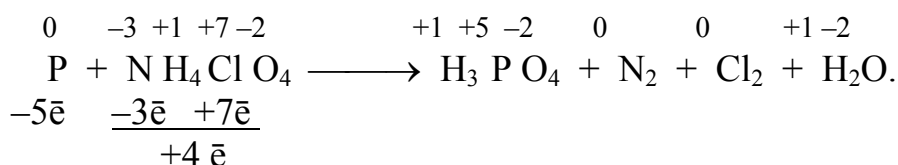


**Пример 3.** Используя метод электронного баланса, расставить коэффициенты в уравнении реакции:



**Решение.**

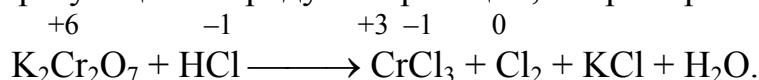
В молекуле  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  находятся два элемента, изменяющих свою степень окисления. В этом случае при составлении электронных уравнений можно подсчитать алгебраическую сумму теряемых и приобретаемых электронов:



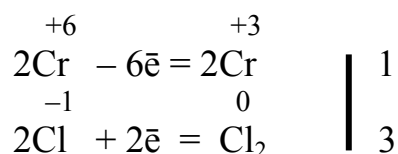
Составляем электронный баланс, для чего количество электронов, отдаваемых восстановителем (фосфором), записывается в качестве коэффициента перед формулой окислителя ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ), а число электронов, получаемых окислителем, – в качестве коэффициента перед формулой восстановителя, причем в данном случае коэффициенты удваиваются в связи с тем, что в правой части уравнения находятся двухатомные молекулы  $\text{N}_2$  и  $\text{Cl}_2$ . Окончательно уравнение будет иметь вид



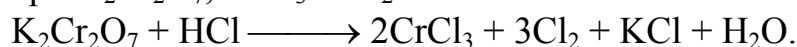
**Пример 4.** Окислитель или восстановитель могут расходоваться, кроме основной окислительно-восстановительной реакции, и на связывание образующихся продуктов реакции, например



Составим электронные уравнения и найдем основные коэффициенты при восстановителе и окислителе:



Проставим основные коэффициенты в уравнение реакции, но только лишь при  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{Cl}_2$ :

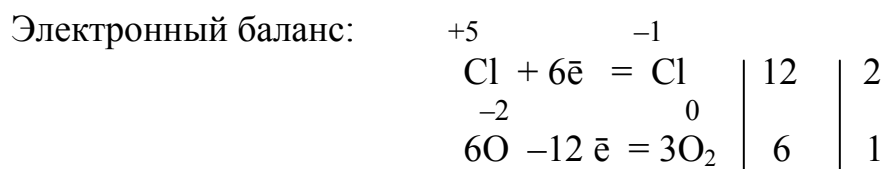
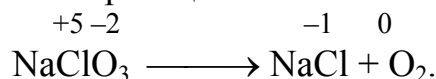


При  $\text{HCl}$  коэффициент пока не выставляется, так как электронными уравнениями определено лишь число ионов  $\text{Cl}^-$ , изменивших степень окисления (истраченных на восстановление) и не учтено число ионов  $\text{Cl}^-$ , пошедших на связывание катионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

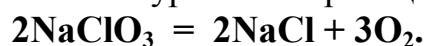
Уравнивая калий, хлор и водород в обеих частях уравнения, получаем окончательное уравнение реакции:



**Пример 5.** Внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция:

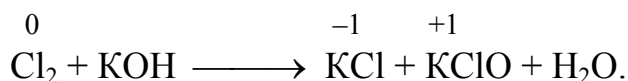


Окончательное уравнение реакции:

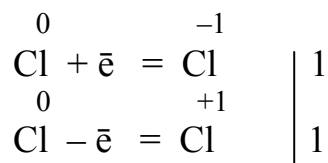




**Пример 6.** Реакция диспропорционирования:



Электронный баланс:



Окончательное уравнение реакции:



## ИОННО-ЭЛЕКТРОННЫЙ МЕТОД

Ионно-электронный метод, или метод полуреакций, предусматривает раздельное составление ионных уравнений для процесса окисления и процесса восстановления с последующим суммированием их в общее ионное уравнение.

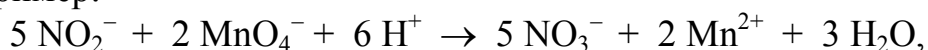
Важным достоинством метода полуреакций, по сравнению с методом электронного баланса, является то, что в нем рассматриваются *не гипотетические ионы, а существующие реально*. В методе нет необходимости знать степень окисления атомов. Однако большое значение имеет среда – активный участник всего процесса.

Влияние среды на химический процесс настолько велико, что в некоторых случаях изменяется даже направление и результат процесса.

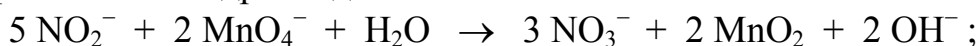
При составлении уравнений следует руководствоваться следующими правилами:

1) *сильные электролиты записывают в виде ионов, а слабые, мало-диссоциированные, газообразные или твердые соединения (осадки) – в молекулярной форме*. В ионную схему включают те частицы, которые подвергаются изменению, т.е. проявляют восстановительные или окислительные свойства, а также частицы, характеризующие среду: *кислую – ион  $\text{H}^+$ , щелочную – ион  $\text{OH}^-$  и нейтральную – молекулу  $\text{H}_2\text{O}$* ;

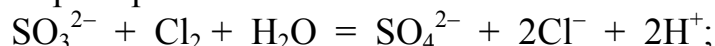
2) *если исходные вещества содержат больше кислорода, чем полученные продукты, то в кислой среде избыток кислорода с ионами  $\text{H}^+$  образует воду, например:*



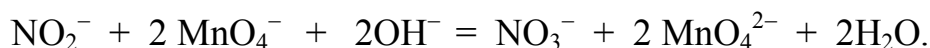
*а в щелочной и нейтральной среде кислород связывается молекулами воды с образованием гидроксид-ионов:*



3) если исходные вещества содержат *меньшее* число атомов кислорода, чем образующиеся соединения, то недостающее число их пополняется *в кислых и нейтральных растворах* за счет молекул воды с образованием ионов водорода, например:



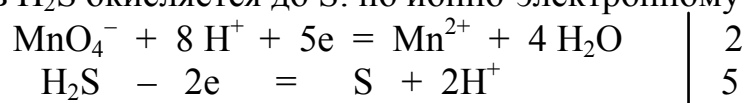
а в *щелочных растворах* – за счет гидроксид-ионов с образованием молекул воды:



**Пример 7.** Реакция протекает *в кислой среде*:



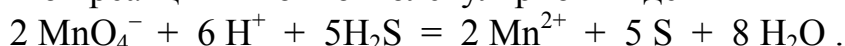
Окислитель  $\text{MnO}_4^-$  восстанавливается в кислой среде до  $\text{Mn}^{2+}$ , а восстановитель  $\text{H}_2\text{S}$  окисляется до S: по ионно-электронному уравнению:



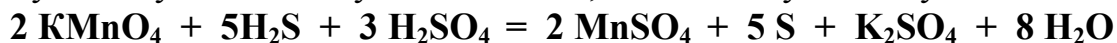
Суммируем эти полуреакции, предварительно умножая их соответственно на 2 и 5 :



Правильно подобрав члены, получим уравнение окислительно-восстановительной реакции в ионно-молекулярном виде

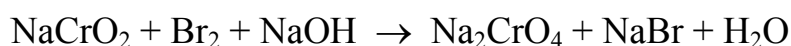


Для получения уравнения в молекулярном виде следует добавить к каждому аниону соответствующий катион, а к каждому катиону – анион:

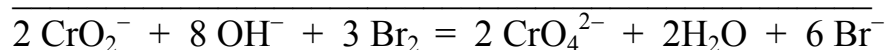
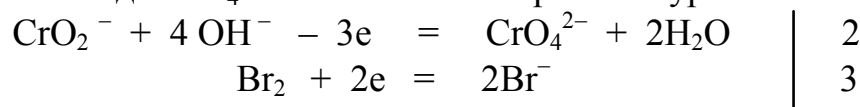


.

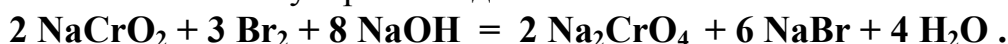
**Пример 8.** Реакция протекает *в щелочной среде*:



Окислитель  $\text{Br}_2$  восстанавливается до ионов  $\text{Br}^-$ , а восстановитель  $\text{CrO}_2^-$  окисляется до  $\text{CrO}_4^{2-}$ : по ионно-электронным уравнениям:



Или в молекулярном виде:



## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Закончите уравнения окислительно-восстановительных реакций, используя метод электронного баланса и/или ионно-электронный метод; укажите вещества, выполняющие функции окислителей и восстановителей:

1.  $\text{KI} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{I}_2 + \text{KOH}$ .
2.  $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{Cu} + \text{HNO}_3(\text{разб.}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ .
5.  $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \longrightarrow \text{KClO}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ .
6.  $\text{NaNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NaNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
7.  $\text{FeCl}_3 + \text{HJ} \longrightarrow \text{FeCl}_2 + \text{HCl} + \text{J}_2$ .
8.  $\text{J}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Ba}(\text{JO}_3)_2 + \text{BaJ}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
9.  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ .
10.  $\text{P} + \text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$ .
11.  $\text{KNO}_2 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NO} + \text{J}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .
12.  $\text{Hg} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{HgSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
13.  $\text{Pt} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{H}_2[\text{PtCl}_6] + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ .
14.  $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
15.  $\text{J}_2 + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{HJO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ .
16.  $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HBrO}_3 + \text{HCl}$ .
17.  $\text{KBr} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
18.  $\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{Ag} + \text{O}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ .
19.  $\text{P} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PH}_3 + \text{KH}_2\text{PO}_2$ .
20.  $\text{Zn} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$ .
21.  $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CoSO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
22.  $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2$ .
23.  $\text{Au} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ .
24.  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow \text{ZnO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ .
25.  $\text{MnO}_2 + \text{KJ} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MnCO}_3 + \text{KHCO}_3 + \text{J}_2$ .

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

**Электрохимия** – область химии, изучающая процессы с возникновением электрического тока или протекающие под его воздействием. В электрохимических процессах происходит превращение химических видов энергии в электрическую (*гальванический элемент*) и, наоборот, электрической энергии в химическую (*электролиз*).

## 6.1. Гальванический элемент

**Гальванический элемент** – это устройство, в котором в результате окислительно-восстановительной реакции возникает электрический ток. Гальванические элементы называют также химическими источниками электрической энергии, или химическими источниками тока.

**Двойной электрический слой** возникает на поверхности раздела фаз (металл – раствор) при погружении металлической пластины в раствор соли металла. Причиной этого процесса является способность переходить в воду из кристаллической решетки катионов металла, находящихся на границе с водой. Процесс является обратимым и выражается уравнением:  $\text{Me} + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+} \cdot n\text{H}_2\text{O} + n\bar{\text{e}}$

**Электродный потенциал  $E$**  – разность потенциалов, возникающая на границе раздела металл (электрод) – электролит. ( $E_{\text{Me}^{n+} | \text{Me}, \text{B}}$ ).

Непосредственно измерить абсолютное значение электродного потенциала невозможно, но его можно определить сравнением с известным потенциалом другого электрода – *электрода сравнения*.

В качестве электрода сравнения применяют **водородный электрод**.

Потенциал водородного электрода при концентрации в растворе ионов  $\text{H}^+$ , равной 1 моль/л, давлении газообразного водорода 101325 Па и при температуре 298° К (стандартные условия) **принят равным нулю**:  $E^0_{2\text{H}^+ | \text{H}_2} = 0$ .

**Уравнение Нернста** устанавливает зависимость электродного потенциала от концентрации ионов металла и температуры (при нестандартных условиях):

$$E = E^0 + \frac{2,3 R T}{n F} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}, \quad (1)$$

где  $[\text{Ox}]$  и  $[\text{Red}]$  – равновесные (молярные) концентрации окисленной и восстановленной форм металла соответственно;  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль · К);  $T$  – абсолютная температура;  $F$  – число Фарадея ( $\approx 96500$  Кл/моль);  $n$  – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе.

Частный случай уравнения Нернста (*стандартные условия*) получается при  $T = 298 \text{ K}$  и, если подставить численные значения постоянных величин  $R$  и  $F$ , и учесть, что  $[\text{Ox}] = [\text{Me}^{n+}]$ ,  $[\text{Red}] = [\text{Me}] = \text{const}$  (так как концентрация атомов металла при постоянной температуре – величина постоянная, ее значение включается в величину  $E^0$ ):

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}] \quad (2)$$

Для водородного электрода уравнение Нернста принимает вид:

$$E_{2\text{H}^+|\text{H}_2} = E^0_{2\text{H}^+|\text{H}_2} + 0,059 \lg [\text{H}^+],$$

а так как  $E^0_{2\text{H}^+|\text{H}_2} = 0 \text{ В}$  и  $\lg [\text{H}^+] = -\text{pH}$ , то  $E_{2\text{H}^+|\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH}$ .

При  $\text{pH} = 7$  электродный потенциал водородного электрода равен:

$$E_{2\text{H}^+|\text{H}_2} = -0,41 \text{ В}.$$

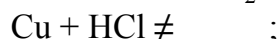
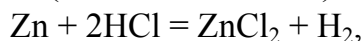
Стандартный электродный потенциал  $E^0_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}$  – потенциал электрода, измеренный при стандартных условиях. Если расположить металлы в порядке возрастания значений их стандартных электродных потенциалов, то получится *ряд стандартных электродных потенциалов* (электрохимический ряд напряжений металлов):

$\text{Me}^{n+} \text{Me}$	$E^0, \text{В}$
$\text{Li}^+ \text{Li}$	– 3,05
$\text{K}^+ \text{K}$	– 2,92
$\text{Na}^+ \text{Na}$	– 2,71
$\text{Al}^{3+} \text{Al}$	– 1,66
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	– 0,76
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	– 0,44
$\text{Co}^{2+} \text{Co}$	– 0,28
$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	– 0,14
$\text{H}^+ \text{H}$	0,00
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	+ 0,34
$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	+ 0,80
$\text{Au}^{3+} \text{Au}$	+ 1,50

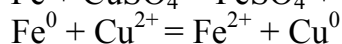
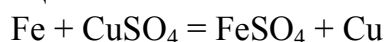
**Характеристики свойств металлов**, получаемые с помощью ряда напряжений:

1) чем меньше электродный потенциал металла, тем легче он окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов;

2) металлы, имеющие отрицательные значения электродных потенциалов, т.е. стоящие в ряду напряжений левее (выше) водорода и не разлагающие воду, способны вытеснять (восстанавливать) водород из разбавленных кислот, например:

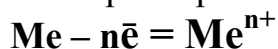


3) каждый металл этого ряда, не разлагающий воду, вытесняет (восстанавливает) все следующие за ним металлы из растворов их солей



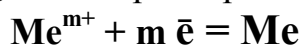
### Гальванический элемент (ГЭ)

**Анод** – электрод, на котором протекает процесс окисления:



(анод в гальваническом элементе заряжен отрицательно).

**Катод** – электрод, на котором протекает процесс восстановления:



(катод при работе гальванического элемента заряжен положительно).

**Краткая электрохимическая схема** гальванического элемента – записываются химическими символами электроды и растворы, причем одна черта означает границу раздела между электродом и раствором, две черты – граница между растворами, в скобках знаки электродов. Кроме того, анод записывается слева, катод – справа.

Например, краткая электрохимическая схема медно-цинкового гальванического элемента:



или



или



или



**Электродвижущая сила гальванического элемента ЭДС ( $\Delta E$ )** – разность электродных потенциалов катода  $E_k$  и анода  $E_a$  (окислителя и восстановителя):  $\Delta E = E_k - E_a$

Принято, что электродвижущая сила гальванического элемента может иметь только положительное значение, и, соответственно, катодом является электрод с более высоким значением электродного потенциала.

**Стандартная ЭДС ( $\Delta E^0$ )** – электродвижущая сила гальванического элемента в стандартных условиях.

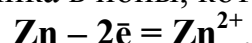
**Стандартная ЭДС** медно-цинкового гальванического элемента:

$$\Delta E^0 = E_{\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В}$$

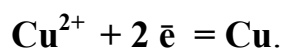
## Принцип действия *медно-цинкового* гальванического элемента

Покажем это на примере гальванического элемента (рис.6.1). Этот элемент (элемент Якоби-Даниэля) состоит из двух *электродов*, имеющих различные значения *электродных потенциалов*: цинковой пластины, погруженной в раствор сульфата цинка (цинковый электрод 1), и медной пластины, погруженной в раствор сульфата меди (медный электрод 2). Электроды соединены между собой металлическим проводником 3, а растворы – электролитическим ключом 4 – U-образной стеклянной трубкой, выполняющей функции проводника с ионной проводимостью.

На цинковом электроде (*отрицательный электрод, анод*) происходит окисление атомов цинка в ионы, которые переходят в раствор



Электроны перемещаются по металлическому проводнику к медному электроду (*положительный электрод, катод*), где происходит восстановление катионов меди из раствора в атомы меди и осаждение их на электроде:



В результате около цинкового электрода электролит приобретает избыточное число положительно заряженных ионов  $\text{Zn}^{2+}$  по сравнению с исходным, а около медного электрода – недостаток ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . По электролитическому мостику анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  перемещаются от медного электрода к цинковому, замыкая цепь.

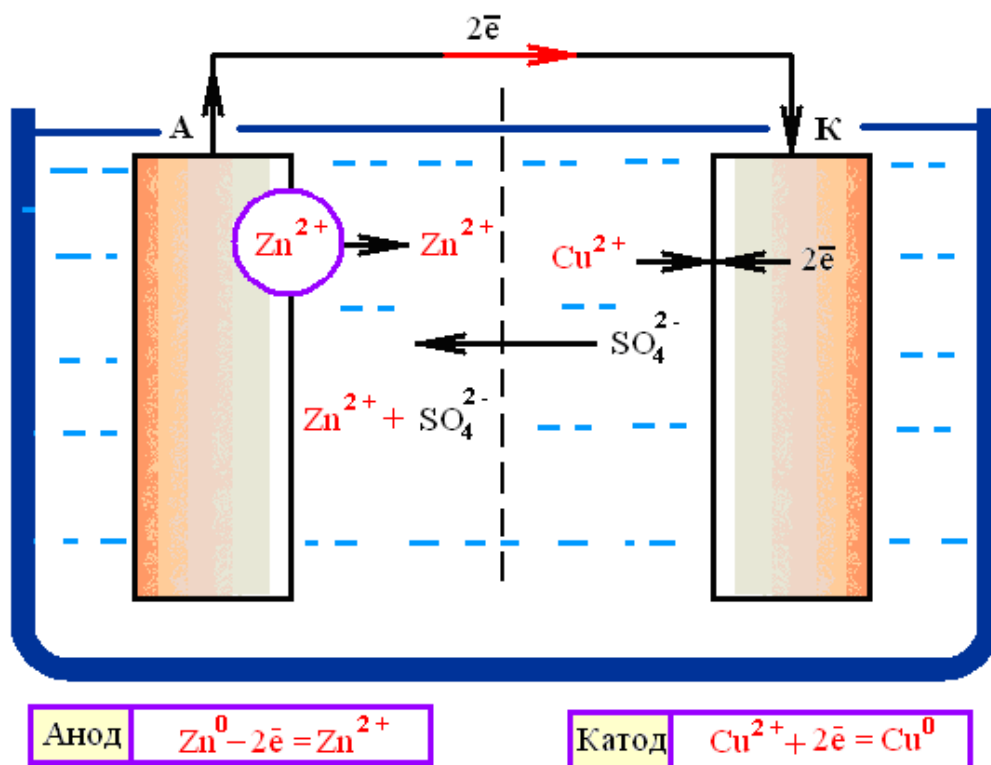


Рис. 6.1. Схема медно-цинкового гальванического элемента

## Примеры решения задач

### Пример 1.

Определите значение электродного потенциала хромового электрода, погруженного в раствор соли  $\text{CrCl}_3$  с молярной концентрацией:

а) 0,1 моль/л; б) 0,01 моль/л; в) 0,001 моль/л.

Сделайте вывод о значении электродного потенциала в зависимости от молярной концентрации раствора.

Дано:	Решение
$C_M = 0,001$ моль/л	Для определения значения электродного потенциала воспользуемся уравнением Нернста (6.2):
$E^0_{\text{Cr}^{3+} \text{Cr}} = -0,74$ В	$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]$
$E_1 \text{ Cr}^{3+} \text{Cr} ?$	В данном случае $[\text{Me}^{n+}] = [\text{Cr}^{3+}]$ :
$E_2 \text{ Cr}^{3+} \text{Cr} ?$	а) $[\text{Cr}^{3+}] = 0,1$ моль/л, отсюда:
$E_3 \text{ Cr}^{3+} \text{Cr} ?$	

$$E_1 \text{ Cr}^{3+}|\text{Cr} = E^0_{\text{Cr}|\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Cr}^{3+}] = -0,74 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-1} =$$

$$= -0,74 + \frac{0,059}{3} (-1) = -0,74 + (-0,02) = -0,76 \text{ (В)}.$$

б)  $[\text{Cr}^{3+}] = 0,01$  моль/л:

$$E_2 \text{ Cr}^{3+}|\text{Cr} = E^0_{\text{Cr}|\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Cr}^{3+}] = -0,74 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-2} =$$

$$= -0,74 + \frac{0,059}{3} (-2) = -0,74 + (-0,039) = -0,78 \text{ (В)}.$$

в)  $[\text{Cr}^{3+}] = 0,001$  моль/л:

$$E_3 \text{ Cr}^{3+}|\text{Cr} = E^0_{\text{Cr}|\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Cr}^{3+}] = -0,74 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-3} =$$

$$= -0,74 + \frac{0,059}{3} (-3) = -0,74 + (-0,059) = -0,80 \text{ (В)}.$$

Сравнив значения вычисленных электродных потенциалов, делаем вывод, что с разбавлением раствора, в который погружен металлический электрод, значение электродного потенциала последнего уменьшается.

**Ответ:**  $E_1 \text{ Cr}^{3+}|\text{Cr} = -0,76$  В;  $E_2 \text{ Cr}^{3+}|\text{Cr} = -0,78$  В;  
 $E_3 \text{ Cr}^{3+}|\text{Cr} = -0,80$  В.



### Пример 2.

Определите значение электродвижущей силы гальванического элемента  $\text{Fe} \mid 0,1\text{M FeSO}_4 \parallel 0,1\text{M H}^+ \mid \text{Pt, H}_2$ ; (степень электролитической диссоциации  $\text{FeSO}_4$  – 60%). Изобразите краткую электрохимическую схему данного гальванического элемента.

Дано:

$$\alpha(\text{FeSO}_4) = 60\% = 0,6$$

$$C_M = [\text{FeSO}_4] = 0,1\text{M}$$

$E_{\text{ГЭ}} ?$

Решение

1. Сначала определим концентрацию ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в 0,1M растворе  $\text{FeSO}_4$ :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \alpha(\text{FeSO}_4) \cdot [\text{FeSO}_4] = 0,6 \cdot 0,1 = 0,06 \text{ моль/л.}$$

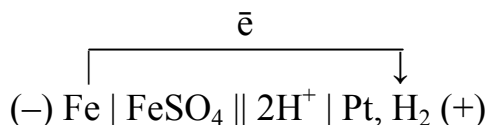
2. Найдем электродный потенциал железного электрода, воспользовавшись уравнением Нернста:

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} &= E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Fe}^{2+}] = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg 6 \cdot 10^{-2} = \\ &= -0,44 + \frac{0,059}{2} (-1,22) = -0,48 \text{ (В)}. \end{aligned}$$

3. Вычислим электродный потенциал водородного электрода, также воспользовавшись уравнением Нернста:

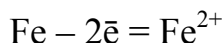
$$\begin{aligned} E_{2\text{H}^+|\text{H}_2} &= E_{\text{H}_2|2\text{H}^+}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{H}^+] = 0,00 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-1} = \\ &= 0,00 + \frac{0,059}{1} (-1,00) = -0,06 \text{ (В)}. \end{aligned}$$

4. В соответствии со значениями электродных потенциалов работает следующая гальваническая цепь:

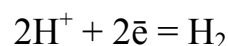


На электродах происходят следующие процессы:

$(-) \text{ анод (Fe)}$



$(+) \text{ катод (Pt, H}_2)$



5. Значение электродвижущей силы данного гальванического элемента:  
 $E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = E_{2\text{H}^+|\text{H}_2} - E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = -0,06 - (-0,48) = 0,42 \text{ (В)}.$

**Ответ:**  $E_{\text{ГЭ}} = 0,42 \text{ В}.$

### Пример 3.

Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых свинцовый электрод являлся бы катодом, а в другом – анодом. Напишите уравнения реакций, происходящих при работе этих элементов, и вычислите значения их стандартных ЭДС ( $\Delta E^0$ ).

Дано:

$$E^0_{\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}} = -0,13 \text{ В}$$

$\Gamma\mathcal{E}_1 ? \quad \Gamma\mathcal{E}_2 ?$

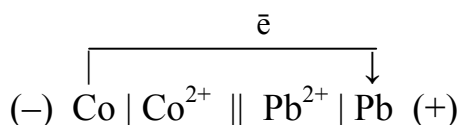
$\Delta E^0_1 ? \quad \Delta E^0_2 ?$

Решение

1. В гальваническом элементе ( $\Gamma\mathcal{E}$ ), катодом которого является свинцовый электрод, в качестве материала анода следует использовать более активный металл, то есть металл с меньшим (более отрицательным) значением электродного потенциала.

Такую функцию может, например, выполнить стандартный кобальтовый электрод, для которого

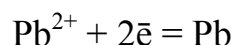
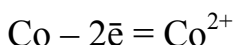
$E^0_{\text{Co}|\text{Co}^{2+}} = -0,28 \text{ В}$ . Электроны будут перемещаться от кобальтового электрода к свинцовому, а гальваническая цепь данного элемента будет следующая:



На электродах происходят следующие процессы:

$(-) \text{ анод (Co)}$

$(+) \text{ катод (Pb)}$

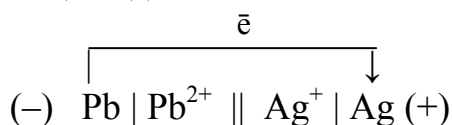


Рассчитаем ЭДС такого гальванического элемента:

$$\Delta E^0_1 = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = E^0_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}} - E^0_{\text{Co}^{2+}|\text{Co}} = -0,13 - (-0,28) = 0,15 \text{ В}.$$

2. В гальваническом элементе, со свинцовым анодом, в качестве материала катода следует использовать менее активный металл, то есть металл с большим значением электродного потенциала, например, стандартный серебряный электрод ( $E^0_{\text{Ag}|\text{Ag}^+} = +0,80 \text{ В}$ ).

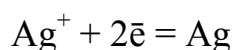
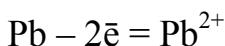
Гальваническая цепь данного элемента:



Электроны перемещаются от свинцового электрода к серебряному, а на электродах происходят следующие процессы:

$(-) \text{ анод (Pb)}$

$(+) \text{ катод (Ag)}$



ЭДС такого гальванического элемента будет следующей:

$$\Delta E^0_2 = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = E^0_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - E^0_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}} = +0,80 - (-0,13) = 0,93 \text{ (В)}.$$

**Ответ:**  $\Delta E^0_1 = 0,15 \text{ В}$ ,  $\Delta E^0_2 = 0,93 \text{ В}$ .

#### Пример 4.

Определите ЭДС медно-никелевого гальванического элемента, если концентрации растворов  $\text{NiSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$  соответственно равны 0,2 н. и 0,1М.

Дано:

$$E^0_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}$$

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}$$

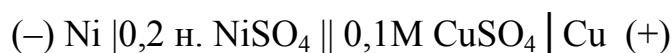
$$C_{\text{н.}}(\text{NiSO}_4) = 0,2 \text{ н.}$$

$$C_{\text{м}}(\text{CuSO}_4) = 0,1 \text{ М}$$

$$\Delta E ?$$

Решение

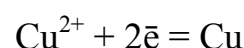
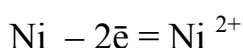
1. В соответствии со значениями электродных потенциалов работает следующая гальваническая цепь:



На электродах происходят следующие процессы:

(-) *анод (Ni)*

(+) *катод (Pb)*



2. Сначала определим молярную концентрацию раствора  $\text{NiSO}_4$  по исходной нормальной концентрации. Для этого воспользуемся формулами:

$$C_{\text{М}} = \frac{m_{\text{В}}}{M \cdot V} \quad (1), \quad C_{\text{н.}} = \frac{m_{\text{В}}}{M_{\text{э}} \cdot V} \quad (2), \quad M_{\text{э}}(\text{Ni}) = \frac{M(\text{Ni})}{2} \quad (3).$$

$$\text{Из (2) и (3) найдем } m_{\text{В}}: \quad m_{\text{В}} = C_{\text{н.}} \cdot M_{\text{э}} \cdot V = \frac{C_{\text{н.}} \cdot M \cdot V}{2},$$

подставим в (1):

$$C_{\text{М}}(\text{NiSO}_4) = \frac{C_{\text{н.}} \cdot M \cdot V}{2 M \cdot V} = \frac{C_{\text{н.}}(\text{NiSO}_4)}{2} = \frac{0,2 \text{ моль/л}}{2} = 0,1 \text{ моль/л}$$

3. Найдем электродный потенциал никелевого электрода, воспользовавшись уравнением Нернста:

$$\begin{aligned} E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} &= E^0_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Ni}^{2+}] = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = \\ &= -0,25 + \frac{0,059}{2} (-1) \approx -0,28 \text{ (В)}. \end{aligned}$$

3. Вычислим электродный потенциал медного электрода:

$$E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Cu}^{2+}] = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = 0,34 - 0,029 \approx 0,31 \text{ (В)}$$

4. ЭДС такого гальванического элемента будет следующей:

$$\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} = 0,31 - (-0,28) = 0,59 \text{ (В)}.$$

**Ответ:**  $\Delta E = 0,59 \text{ В}$ .

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Вычислите электродные потенциалы металлов, находящихся в контакте с растворами их солей с заданной молярной концентрацией (моль/л):

а)  $\text{Ni} \mid \text{NiSO}_4$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$ ; б)  $\text{Mn} \mid \text{MnSO}_4$ ,  $[\text{Mn}^{2+}] = 2,0$ ;

в)  $\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3$ ,  $[\text{Ag}^+] = 6,3 \cdot 10^{-3}$ ; г)  $\text{Cd} \mid \text{CdCl}_2$ ,  $[\text{Cd}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2}$ .

2. Вычислите, при какой концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  (моль/л) электродный потенциал серебряного электрода составит 90 % от значения его стандартного электродного потенциала.

3. Вычислите ЭДС гальванических элементов, образованных сочетанием:

а) цинкового электрода в растворе  $\text{ZnSO}_4$ ,  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,2$  моль/л и свинцового электрода в растворе  $\text{Pb(NO}_3)_2$ ,  $[\text{Pb}^{2+}] = 0,01$  моль/л;

б) кадмиевого электрода в растворе  $\text{CdCl}_2$ ,  $[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-3}$  моль/л и медного электрода в растворе  $\text{CuSO}_4$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,05$  моль/л;

в) железного электрода в растворе  $\text{FeSO}_4$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$  моль/л и хромового электрода в растворе  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $[\text{Cr}^{3+}] = 0,1$  моль/л.

4. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель является отрицательным электродом, а в другом – положительным. Напишите уравнения реакций, происходящих при работе этих элементов, и вычислите значения их стандартных ЭДС.

5. Как зависит значение потенциала водородного электрода от pH раствора, в который он погружен? Дайте ответ на основании расчета для случаев, когда таким раствором является чистая вода, раствор с  $\text{pH} = 3$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $\text{pH} = 10$ .

6. Известно, что электродный потенциал цинка в растворе  $\text{ZnSO}_4$  равен  $-0,82$  В. Определите молярную концентрацию раствора.

7. Определите, как изменится ЭДС стандартного гальванического элемента  $\text{Sn} \mid \text{Sn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$ , если концентрация ионов  $\text{Sn}^{2+}$  увеличилась на  $0,15$  моль/л, а концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  уменьшилась на  $0,15$  моль/л.

8. Определите молярную концентрацию раствора соли железа (II), в который нужно поместить железный электрод, чтобы уменьшить значение его стандартного электродного потенциала на  $0,03$  В.

9. При какой концентрации (моль/л)  $\text{Cu}^{2+}$  электродный потенциал меди будет равен  $0,37$  В?

10. Запишите схему гальванического элемента, с помощью которого можно определить стандартный электродный потенциал серебра. Какие процессы будут протекать на электродах?

## 6.2. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций

При работе гальванического элемента в качестве *окислителя* выступает электрохимическая система с *более высоким значением* электродного потенциала, а в качестве *восстановителя* – с *более низким*.

Таким образом, сопоставляя электродные потенциалы соответствующих систем, можно определить направление, в котором будет протекать окислительно-восстановительная реакция:

*чем больше значение стандартного электродного потенциала (стандартного окислительно-восстановительного потенциала) данного атома или иона, тем больше его окислительные свойства, а чем меньше алгебраическая величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала данного атома или иона, тем больше его восстановительные свойства.*

Для определения направления окислительно-восстановительной реакции необходимо найти ЭДС гальванического элемента, образованного из данного окислителя и восстановителя:

$$\Delta E = E_{\text{ок.}} - E_{\text{восст.}}$$

Если  $\Delta E > 0$ , то данная реакция возможна, если  $\Delta E < 0$ , то реакция протекает в обратном направлении.

При одинаковых или очень близких значениях электродных потенциалов двух систем реакция между ними не имеет преимущественного направления, то есть обе системы находятся в состоянии подвижного равновесия.

Стандартное значение ЭДС  $E^0$  гальванического элемента связано со значением стандартной энергией Гиббса  $\Delta G^0$  протекающей реакции соотношением:

$$nFE^0 = -\Delta G^0,$$

где  $n$  – число электронов, принимающих участие в реакции;  
 $F$  – число Фарадея.

Кроме того, значение стандартной энергии Гиббса связано с константой равновесия реакции  $K$  уравнением:

$$\Delta G^0 = -2,3RT \lg K.$$

Из двух последних уравнений следует:

$$nFE^0 = 2,3RT \lg K.$$

Пользуясь этим соотношением, можно по экспериментально определенному значению стандартной ЭДС вычислить константу равновесия соответствующей окислительно-восстановительной реакции.

При  $T = 298 \text{ K}$ ,  $F \approx 96500 \text{ Кл/моль}$ ,  $R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$ :

$$\lg K = nE^0 / 0,059$$

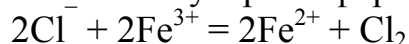
## Примеры решения задач

### Пример 1.

Определить возможность протекания окислительно-восстановительной реакции  $2\text{NaCl} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{FeSO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  ?

Решение

Запишем реакцию в ионно-молекулярной форме:

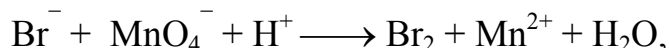


Стандартные электродные потенциалы электрохимических систем, участвующих в реакции:  $E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ В}$ ;  $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}$ .

Исходя из этого, определяем, что окислителем является хлор, так его электродный потенциал имеет большее значение, а восстановителем – катион  $\text{Fe}^{2+}$ . Следовательно, данная реакция протекает справа налево, то есть, возможна обратная реакция:  $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 = 2\text{Cl}^- + 2\text{Fe}^{3+}$ .

### Пример 2.

Вычислите константу равновесия для окислительно-восстановительной реакции (при  $298^0 \text{ К}$ )



если  $E^0_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = +1,06 \text{ В}$ ,  $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В}$

Дано:

$$T = 298 \text{ К}$$

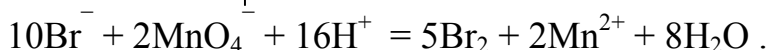
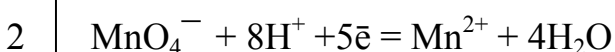
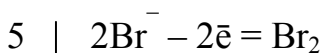
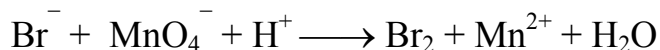
$$E^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = +1,06 \text{ В}$$

$$E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В}$$

$$K = ?$$

Решение

1. Определим коэффициенты в уравнении реакции:



2. Для вычисления константы равновесия воспользуемся соотношением

$$\lg K = \frac{n E^0}{0,059} = \frac{n (E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E^0_{\text{Br}_2/\text{Br}^-})}{0,059},$$

где  $n$  – число электронов, принимающих участие в реакции (в данном случае  $n = 10$ , см. электронный баланс).

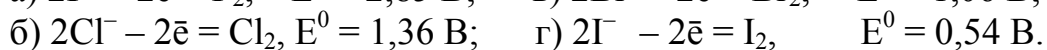
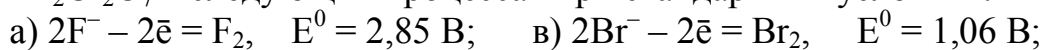
Тогда

$$\lg K = \frac{10 \cdot (1,51 - 1,06)}{0,059} = 75,42; \quad K = 2,63 \cdot 10^{75}.$$

**Ответ:**  $K = 2,63 \cdot 10^{75}$

### Пример 3.

Определите, можно ли в качестве окислителя в кислой среде использовать  $K_2Cr_2O_7$  в следующих процессах при стандартных условиях:



Стандартный окислительно-восстановительный потенциал  $E^0$  системы  $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} = 2Cr^{3+} + 7H_2O$  равен 1,33 В.

### Решение

Для выяснения возможности использования  $K_2Cr_2O_7$  в предложенных процессах в качестве окислителя определим ЭДС гальванических пар:

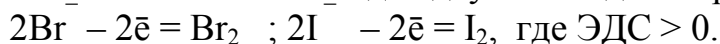
$$F_2 | 2F^- || Cr_2O_7^{2-} | 2Cr^{3+} \quad E = 1,33 - 2,85 = -1,52 \text{ В};$$

$$Cl_2 | 2Cl^- || Cr_2O_7^{2-} | 2Cr^{3+} \quad E = 1,33 - 1,36 = -0,03 \text{ В};$$

$$Br_2 | 2Br^- || Cr_2O_7^{2-} | 2Cr^{3+} \quad E = 1,33 - 1,06 = 0,27 \text{ В};$$

$$I_2 | 2I^- || Cr_2O_7^{2-} | 2Cr^{3+} \quad E = 1,33 - 0,54 = 0,79 \text{ В}.$$

Таким образом, дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$  может быть использован в качестве окислителя только для двух последних процессов:

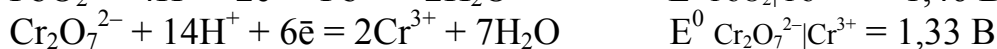
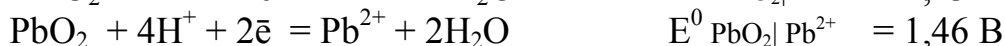
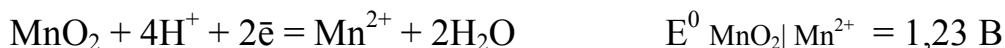


### Пример 4.

Определите, какой из окислителей  $MnO_2$ ,  $PbO_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$  – является наиболее эффективным по отношению к  $HCl$  при получении  $Cl_2$ , если  $E^0_{Cl_2|Cl^-} = 1,36$  В.

### Решение

1. Выпишем значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для всех возможных участников реакции (реакция среды – кислая, так как реагентом по условию является соляная кислота  $HCl$ ):



2. Определим ЭДС возможных окислительно-восстановительных систем по формуле:  $E = E_{ок.} - E_{восст.}$

$$E_1 = E^0_{MnO_2|Mn^{2+}} - E^0_{Cl_2|Cl^-} = 1,23 - 1,36 = -0,03 \text{ В}$$

$$E_2 = E^0_{PbO_2|Pb^{2+}} - E^0_{Cl_2|Cl^-} = 1,46 - 1,36 = +0,10 \text{ В}$$

$$E_3 = E^0_{Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}} - E^0_{Cl_2|Cl^-} = 1,33 - 1,36 = -0,03 \text{ В}$$

Только для системы  $Cl_2|Cl^- || PbO_2, H^+ | Pb^{2+}$  ЭДС  $> 0$ , следовательно, по отношению к  $HCl$  при получении  $Cl_2$  окислителем является  $PbO_2$ , и возможна реакция:



### Пример 5.

Определите возможность окисления хлорида водорода до  $\text{Cl}_2$  с помощью серной кислоты, рассчитав  $\Delta G^0_{298}$  реакции.

Дано:

$$\Delta G^0_{298}(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -237,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0_{298}(\text{SO}_{2\text{г}}) = -300,4 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0_{298}(\text{Cl}_2) = 0$$

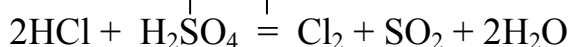
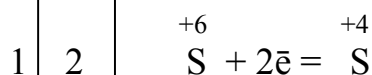
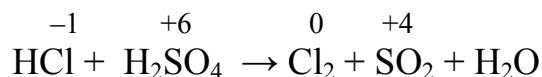
$$\Delta G^0_{298}(\text{HCl}_{\text{ж}}) = -131,2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0_{298}(\text{H}_2\text{SO}_4) = -724,0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0_{298} \text{ реакции} = ?$$

Решение

1. Методом электронного баланса определим коэффициенты в уравнении реакции:



2. Определим  $\Delta G^0_{298}$  реакции, используя закон Гесса:

$$\Delta G^0_{298} \text{ реакции} = 2 \Delta G^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta G^0_{298}(\text{SO}_2) + \Delta G^0_{298}(\text{Cl}_2) -$$

$$- 2 \Delta G^0_{298}(\text{HCl}) - \Delta G^0_{298}(\text{H}_2\text{SO}_4) =$$

$$= 2(-237,5) + (-300,4) + 0 - 2(-131,2) - (-724,0) = 211,0 \text{ (кДж)}$$

**Ответ:**  $\Delta G^0_{298}$  реакции  $> 0$ , следовательно, данная реакция невозможна.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Можно ли использовать  $\text{KMnO}_4$  в качестве окислителя в следующих процессах при стандартных условиях: а)  $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$ ; б)  $2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$ ; в)  $\text{H}_2\text{S} - 2\bar{e} = \text{S} + 2\text{H}^+$ .

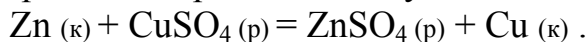
2. Можно ли восстановить сульфат железа (III) в сульфат железа (II):

а) раствором  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ; б) железными опилками?

3. Методом электронного баланса рассчитайте коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции и для стандартных условий определите константу равновесия реакции



4. Определите принципиальную возможность процесса

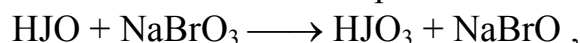


Вычислите значения изменения энергии Гиббса и электродвижущей силы гальванического элемента в стандартных условиях.

5. Вычислите  $\Delta G^0_{298}$  и выясните термодинамическую возможность термического разложения  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (к) с образованием  $\text{Na}_2\text{S}_{(\text{к})}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (к).

9. Вычислите потенциал системы:  $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Cr(OH)}_3 + 5\text{OH}^-$ , если  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,01$  моль/л,  $[\text{Cr(OH)}_3] = 0,1$  моль/л.

10. Определите возможность самопроизвольного протекания реакции



если  $E^0 \text{ JO}_3^- | \text{JO}^- = +1,14 \text{ В}$ ,  $E^0 \text{ BrO}_3^- | \text{BrO}^- = +1,34 \text{ В}$ .



### 6.3. Электролиз

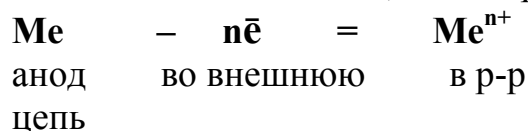
*Электролиз* – совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих при прохождении постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита. При электролизе энергия электрического тока превращается в химическую энергию. Как и в случае гальванического элемента, на аноде происходит окисление, а на катоде – восстановление. Но при электролизе *анодом* является *положительный электрод*, а *катодом* – *отрицательный*.

Характер протекания электродных процессов при электролизе зависит от многих факторов, например, от материала электродов, состава электролита, режима электролиза (температура, напряжение, плотность тока и др.).

#### **Материал электродов:**

1) *нерастворимые (инертные)* электроды – в процессе электролиза химически не изменяются, а служат лишь для передачи электронов во внешнюю цепь (инертные электроды изготавливаются обычно из *графита, угля, платины*);

2) *растворимые (активные)* электроды (из *меди, цинка, серебра, никеля* и других металлов) – во внешнюю цепь электроны посылает сам анод за счет окисления атомов металла, из которого сделан анод:



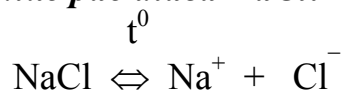
.....

#### **Электролиз расплава электролита**

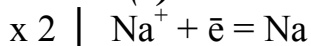
(*электроды инертные*):

- при высоких температурах расплав соли диссоциирует на ионы;
- катионы металла направляются к катоду, а анионы кислотного остатка – к аноду;
- на катоде происходит восстановление;
- на аноде происходит окисление

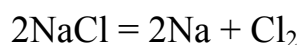
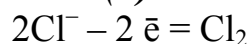
Например, *электролиз расплава NaCl*:



**Катод (–):**  $\text{Na}^+$



**Анод (+):**  $\text{Cl}^-$



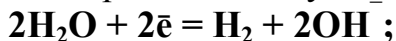
## Электролиз раствора электролита

### 1. Процессы на катоде:

– если  $E^0_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}} \gg -0,41 \text{ В}$  (это значение потенциала водородного электрода  $E_{2\text{H}^+|\text{H}_2}$  в нейтральной среде), то в первую очередь восстанавливаются катионы металла  $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}$ ;

– если  $E^0_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}} \ll -0,41 \text{ В}$ , то восстанавливаются:

в щелочной и нейтральной среде – молекулы воды



в кислой среде – ионы  $\text{H}^+$   $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$ ;

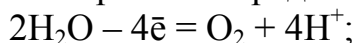
– если  $E^0_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}} \approx -0,41 \text{ В}$ , то катионы металла могут восстанавливаться одновременно с молекулами воды.

### 2. Процессы на инертном аноде:

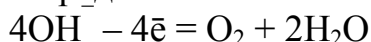
– в первую очередь окисляются простые бескислородные анионы ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{J}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{Cl}$ , кроме  $\text{F}^-$ ) в порядке возрастания их  $E^0$ , не превышающих  $+1,5 \text{ В}$  ( $\text{S}^{2-} - 2\bar{e} = \text{S}$ ,  $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$  и т.п.);

– при электролизе водных растворов, содержащих анионы кислородсодержащих кислот ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др.), на аноде окисляются:

в кислой и нейтральной среде – молекулы воды



в щелочной среде – ионы  $\text{OH}^-$



### 3. Процессы на растворимом аноде:

окисляется материал анода – металл, из которого изготовлен анод



.....

## Законы электролиза (законы Фарадея):

1. Массы веществ  $m$ , выделяющихся на электродах, прямо пропорциональны количеству прошедшего через раствор электричества  $q$ .

2. При пропускании равного количества электричества через растворы или расплавы различных электролитов массы веществ, выделяющихся на электродах, пропорциональны их молярным эквивалентным массам  $M_{\text{э}}$ :

$$m = \frac{M_{\text{э}}}{F} I \cdot \tau,$$

где  $F$  – постоянная Фарадея ( $F \approx 96500 \text{ Кл/ моль}$ ),  $I$  – сила тока (А),  $\tau$  – время прохождения тока (с)

## Примеры решения задач

### Пример 1.

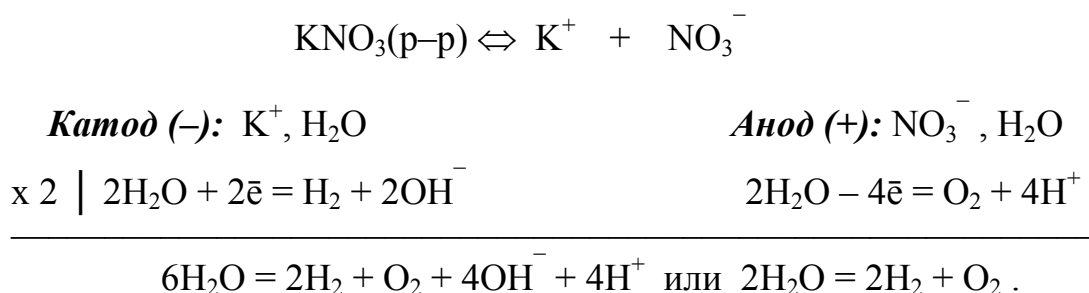
Составьте уравнения процессов, происходящих при электролизе следующих растворов (электроды инертные):

1) раствора  $KNO_3$

*Решение:*

Стандартный электродный потенциал системы  $K^+ + e^- = K$  (-2,92 В) значительно меньше – 0,41 В. В связи с этим на катоде будет происходить электрохимическое восстановление воды (рН раствора  $KNO_3$  равен 7), сопровождающееся выделением газообразного водорода, а на аноде электрохимическое окисление воды, так как ионы  $NO_3^-$  – кислородсодержащие ионы.

Схема электролиза будет следующей:

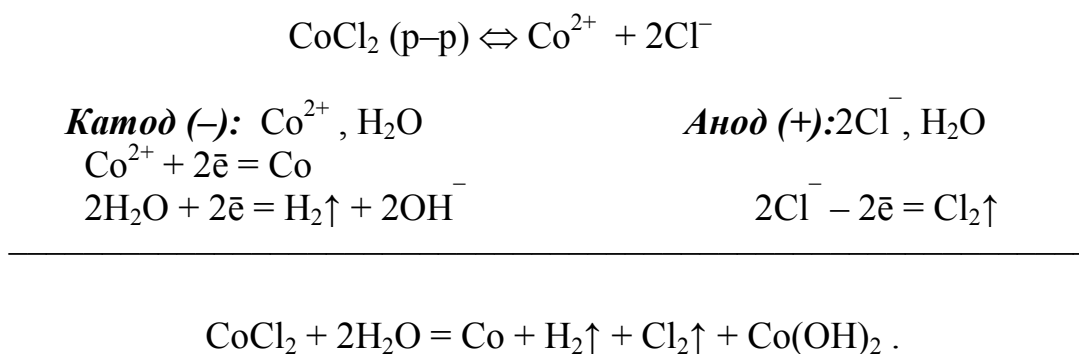


2) раствора  $CoCl_2$

*Решение:*

Значение стандартного электродного потенциала системы  $Co^{2+} + 2e^- = Co$  (-0,28 В) близко к значению – 0,41 В. В связи с этим на катоде может происходить электрохимическое восстановление как катионов  $Co^{2+}$ , так и воды, сопровождающееся выделением металла и газообразного водорода. На аноде происходит электрохимическое окисление ионов хлора (бескислородные ионы).

Схема электролиза будет следующей:



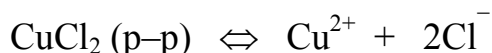
### Пример 2.

Составьте уравнения процессов, происходящих при электролизе раствора  $\text{CuCl}_2$  с медными электродами.

Решение:

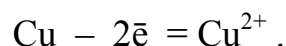
Значение стандартного электродного потенциала системы  $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$  (+ 0,34 В) значительно больше – 0,41 В. В связи с этим на катоде будет происходить электрохимическое восстановление катионов  $\text{Cu}^{2+}$ , сопровождающееся выделением металла. На аноде происходит электрохимическое окисление материала анода.

Схема электролиза будет следующей:



**Катод (-):**  $\text{Cu}^{2+}, \text{H}_2\text{O}$

**Анод Cu (+):**  $\text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$



### Пример 3.

Рассчитайте, какая масса серебра выделится на катоде, если ток силой 6 А пропускать через электролизер с раствором нитрата серебра в течение 1 часа (выход по току составляет 90%). Составьте уравнения процессов, происходящих при электролизе.

Дано:

$$I = 6 \text{ А}$$

$$\tau = 1 \text{ час} = 3600 \text{ с}$$

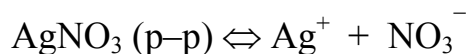
$$\omega = 90\%$$

$$m_{\text{практич.}} (\text{Ag}) ?$$

Решение

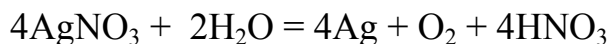
1.  $E^0_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = + 0,80 \text{ В} \gg 0,41 \text{ В}$ , поэтому на катоде будет происходить электрохимическое восстановление катионов  $\text{Ag}^+$ , а на аноде электрохимическое окисление воды ( $\text{NO}_3^-$  – кислородсодержащие ионы).

Схема электролиза будет следующей:



**Катод (-):**  $\text{Ag}^+, \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$

**Анод (+):**  $\text{NO}_3^-, \text{H}_2\text{O}$   
 $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$



2. Согласно закону Фарадея

$$m (\text{Ag}) = \frac{M_{\text{э}}(\text{Ag})}{F} I \cdot \tau = \frac{108 \text{ г/моль}}{96500 \text{ Кл/моль}} \cdot 6 \text{ А} \cdot 3600 \text{ с} = 24,2 \text{ г}$$

3. Вследствие наличия побочных продуктов только 90% прошедшего через раствор электричества принимало участие в восстановлении ионов серебра. Поэтому масса серебра, выделившегося на катоде, будет равна:

$$m_{\text{практич.}}(\text{Ag}) = m_{\text{теор.}}(\text{Ag}) \cdot \omega = 24,2 \text{ г} \cdot 0,9 = 21,8 \text{ г}$$

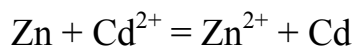
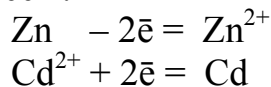
**Ответ:**  $m_{\text{практич.}}(\text{Ag}) = 21,8 \text{ г}$

#### Пример 4.

В раствор сульфата кадмия опустили цинковую пластинку. Через некоторое время пластинку вынули, промыли, высушили и взвесили. Масса пластинки увеличилась на 0,02 г. Объясните это явление. Проведя необходимые вычисления, определите массу выделившегося на пластинке металла, какой это металл?

Дано:	Решение
$\Delta m = 0,02 \text{ г}$	1. Сравним стандартные электродные потенциалы двух электрохимических систем:
$\text{Me} \text{ ? } m(\text{Me}) = ?$	$E^0_{\text{Cd} \text{Cd}^{2+}} = -0,403 \text{ В},$ $E^0_{\text{Zn} \text{Zn}^{2+}} = -0,763 \text{ В}.$

Так как  $E^0_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}} < E^0_{\text{Cd}|\text{Cd}^{2+}}$ , то электроны в гальваническом элементе будут переходить от цинкового электрода к кадмиевому, а на электродах будут происходить процессы:



2. Цинковая пластинка, опущенная в раствор  $\text{Cd}^{2+}$ , растворяется, и одновременно на ее поверхности появляется эквивалентное количество кадмия. Так как эквивалентная масса кадмия (56,2 г/моль) больше эквивалентной массы цинка (32,7 г/моль), масса пластинки увеличивается.

Если бы восстановился 1 моль эквивалентов Cd, то окислился бы 1 моль эквивалентов Zn, а масса пластинки увеличилась бы на значение  $\Delta m_1$ :

$$\Delta m_1 = 56,2 - 32,7 = 23,5 \text{ г}.$$

Увеличение массы пластинки на  $\Delta m = 0,02 \text{ г}$ , соответствует пропорционально меньшей массе восстановленного кадмия:

$$\frac{\Delta m_1}{0,02} = \frac{M_3(\text{Cd})}{m(\text{Cd})},$$

следовательно, на пластинке образовался слой кадмия массой, равной:

$$m(\text{Cd}) = \frac{0,02 \cdot 56,2}{23,5} = 0,048 \text{ г}$$

**Ответ:** металл – кадмий,  $m(\text{Cd}) = 0,048 \text{ г}$

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Напишите уравнения реакций процессов, происходящих при электролизе водных растворов нитрата и хлорида кадмия с платиновыми электродами.

2. Какие вещества выделяются на катоде и аноде при электролизе расплава и раствора хлорида бария?

3. Одинаковыми ли будут на угольных электродах продукты электролиза растворов: а) хлорида магния и хлорида натрия; б) сульфата калия и нитрата кальция; в) иодида натрия и нитрита натрия?

4. Как протекает электролиз водного раствора сульфата никеля:

а) с графитовым анодом; б) с никелевым анодом?

5. В растворе находится смесь солей сульфата цинка и сульфата никеля. Какой металл и почему выделится в первую очередь? Напишите уравнения электродных процессов.

6. Электролизу подвергается раствор, содержащий нитраты меди (II) и серебра (I). Какой металл выделится в первую очередь? Напишите уравнения электродных процессов.

7. В какой последовательности должны разряжаться на катоде ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ? Чем это определяется?

8. Алюминий какой массы выделится на катоде при электролизе расплава  $\text{AlCl}_3$  в течение 0,5 часа при силе тока 10,0 А?

9. Какой силы ток должен быть использован для того, чтобы за 10 минут выделить из раствора  $\text{CuSO}_4$  1 г меди?

10. Какой объем газообразного водорода (н.у.) выделится при электролизе водного раствора хлорида натрия током в 6 А за 1,5 часа?

11. Если вы хотите посеребрить металлическую деталь, то каким электродом ее нужно сделать в электрохимическом элементе? Какое количество электричества должно пройти через электролизер для выделения серебра массой 1 г, считая, что процесс идет без потерь?

12. Через раствор  $\text{ZnCl}_2$  пропущено 48250 Кл электричества. При этом массы выделившихся цинка и хлора соответственно равны 9,8 и 16,0 г. Чему равен выход по току каждого из продуктов электролиза?

13. При электролизе одного из соединений олова ток силой 10 А за 15 мин выделил на электродах металл массой 2,76 г и хлор объемом 1,045 л (н.у.). Какова формула данного соединения олова?

14. При электролизе раствора  $\text{NiSO}_4$  в течение 30 мин током силой 1 А выделился никель массой 0,5 г. Вычислите выход по току.

15. При электролизе водного раствора  $\text{CuBr}_2$  на электроде выделилось 0,48 г меди. Какая масса брома выделится на другом электроде? Напишите уравнения процессов, происходящих на катоде и аноде.

## 6.4. Коррозия металлов

**Коррозия** – процесс самопроизвольного разрушения металлов под влиянием внешней среды. В результате коррозии металлы окисляются, переходя в ионное состояние по реакции  $Me - n\bar{e} = Me^{n+}$ .

**Химическая коррозия** – это разрушение металлов при взаимодействии их с сухими газами или жидкостями, не проводящими электрический ток:

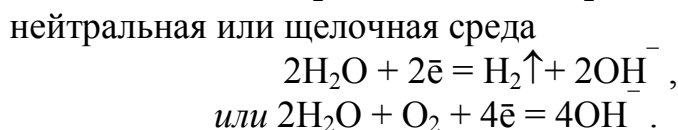
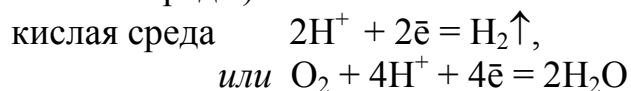


**Электрохимическая коррозия** – процесс взаимодействия металлов и сплавов с электролитами (водными растворами, расплавами солей и др.), сопровождающийся самопроизвольным возникновением гальванических пар. Это взаимодействие может быть разделено на два самостоятельных процесса:

а) анодный процесс – растворение (окисление) металла



б) катодный процесс – связывание избыточных электронов, образующихся в анодном процессе каким-либо веществом – *деполяризатором* (молекулы воды, кислород, катионы водорода в зависимости от коррозионной среды):



Понижение концентрации ионов водорода в растворе (*повышение значения рН*) затрудняет восстановление кислорода и тем самым *уменьшает коррозию*.

По отношению к электрохимической коррозии все металлы делят на **4 группы**:

1) *металлы повышенной активности* ( $E_{Me^{n+}|Me}^0 \ll -0,41V$ ) – корродируют даже в нейтральных водных средах (в ряду напряжений располагаются – от щелочных металлов до Cd);

2) *металлы средней активности* (в ряду напряжений – от кадмия до водорода) – устойчивы в нейтральных растворах при отсутствии кислорода и не устойчивы в кислых средах;

3) *металлы малой активности* ( $E_{Me^{n+}|Me}^0$  от 0 до +0,8V) – в отсутствие кислорода и других окислителей устойчивы не только в нейтральных, но и в кислых средах (Bi, Cu, Ag, Hg, Rh);

4) *благородные металлы* – устойчивы во всех средах, кроме кислых, содержащих сильные окислители (Au, Pt, Ir, Pd)

## Примеры решения задач

### Пример 1. Коррозия железа в контакте с медью:

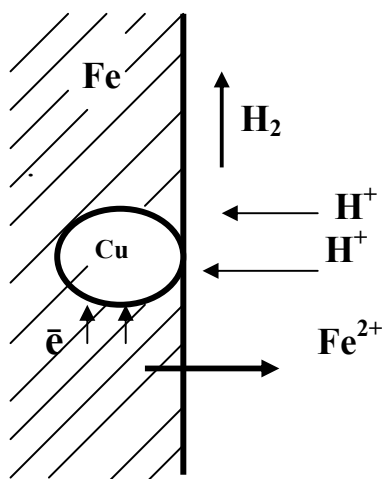


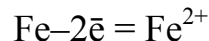
Рис. 6.2. Схема действия гальванической пары

1) в растворе соляной кислоты:

при контакте железа с медью в кислой среде возникает гальванический элемент



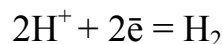
Более активный металл – железо – окисляется:



(анодный процесс),

посылая электроны атомам меди, и переходит в раствор в виде ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ; ионы водорода восстанавливаются

на меди:



(катодный процесс);

2) во влажной атмосфере (в нейтральной среде):

Анодный процесс аналогичен:  $\text{Fe} - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$ .

Катодный процесс: восстановление кислорода, растворенного в электролите:  $\text{O}_2 + 4\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$ .

Ионы  $\text{OH}^-$  соединяются с перешедшими в раствор ионами  $\text{Fe}^{2+}$ :



Гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  часто отщепляет воду:  $\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}(\text{O})\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ .

**Пример 2.** Железо покрыто никелем. Какой металл будет корродировать в случае разрушения поверхности покрытия? Составьте схемы микрогальванических элементов, образующихся при коррозии: а) в щелочной среде в присутствии кислорода; б) в щелочной среде в отсутствии кислорода.

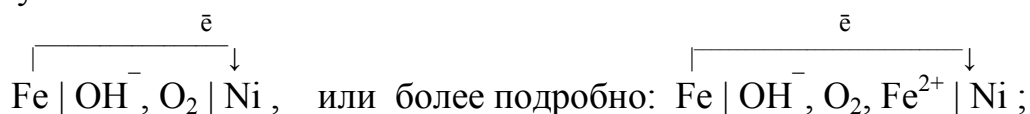
### Решение

1. При нарушении поверхностного слоя никелевого покрытия будет происходить коррозия железа, так как стандартный электродный потенциал железа  $E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$  меньше стандартного электродного потенциала никеля  $E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$ . Железо будет подвергаться коррозии, окисляться и в виде ионов переходить в раствор по реакции:  $\text{Fe} - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$ .

На никеле будут происходить следующие процессы:

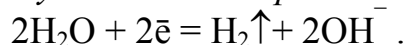
а) в щелочной среде в присутствии кислорода будет восстанавливаться кислород:  $\text{O}_2 + 4\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$ .

Образуется гальванический элемент:





б) в щелочной среде *в отсутствие кислорода* восстанавливается вода



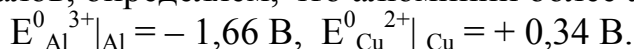
В образующейся гальванической паре железо – анод, а никель – катод.

Образуется гальванический элемент:



**Пример 3.** Алюминий склепан с медью. Какой из металлов будет подвергаться коррозии, если эти металлы попадут в кислую среду? Составьте схему гальванического элемента, образующегося при этом.

Решение. Исходя из положения металлов в ряду стандартных электродных потенциалов, определяем, что алюминий более активный металл:



В образующейся гальванической паре алюминий будет анодом, а медь – катодом; алюминий будет подвергаться коррозии, а на меди выделяется водород:  $\text{Al} - 3\bar{e} = \text{Al}^{3+}$ ;  $(\text{Cu}) 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$ . Образуется гальванический элемент:



**Пример 4.** Хром находится в контакте с медью. Какой из металлов окисляется при коррозии, если эта пара попадет в кислую среду (HCl). За 90 мин. работы этой гальванопары на катоде выделилось 0,18 л газообразного водорода (н.у.). Какова сила тока, образующегося при работе этой гальванопары? Какая масса металла прокорродировала при этом?

Дано:	Решение
$\tau = 90 \text{ мин.}$	1. Стандартный электродный потенциал хрома
$V(\text{H}_2) = 0,18 \text{ л}$	$E_{\text{Cr}^{3+} \text{Cr}}^0 = -0,74 \text{ В}$ меньше стандартного электродного потенциала меди $E_{\text{Cu}^{2+} \text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$ .
$I = ?$	Хром будет подвергаться коррозии, окисляться и в виде
$m(\text{Al}) = ?$	ионов переходить в раствор по реакции $\text{Cr} - 3\bar{e} = \text{Cr}^{3+}$ ,
	на меди же будет происходить восстановление водорода $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$ .

Образуется микрогальванический элемент:  $(-) \text{Al} | \text{H}^+ | \text{Cu} (+)$ .

2. Используя закон Фарадея, определим силу тока в образующемся гальваническом элементе:

$$I = \frac{V(\text{H}_2) \cdot F}{V_3(\text{H}_2) \cdot \tau},$$

где  $V(\text{H}_2)$  объем газообразного водорода;  $V_3(\text{H}_2)$  – эквивалентный объем газообразного водорода, равный 11,2 л/моль;  $F$  – постоянная Фарадея,  $\tau$  – время, с.

Отсюда

$$I = \frac{0,18 \cdot 96500}{11,2 \cdot 90 \cdot 60} = 0,29 \text{ А}$$

3. За 90 мин. работы гальванопары окислилось хрома:

$$m(\text{Cr}) = \frac{M_0(\text{Cr}) I \tau}{F} = \frac{17,3 \text{ г/моль} \cdot 0,29 \text{ А} \cdot 90 \cdot 60 \text{ с}}{96500 \text{ Кл/моль}} = 0,28 \text{ г}$$

**Ответ:**  $I = 0,29 \text{ А}$ ,  $m(\text{Cr}) = 0,28 \text{ г}$

### КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Какие металлы в микрогальванических элементах называют анодными и катодными? Чем определяется роль каждого металла?

2. К какому виду коррозии относится образование на поверхности меди ее оксида при нагревании и ржавчины на воздухе?

3. Какой газ выделяется на катодном металле микрогальванического элемента в:

а) кислой среде;

б) в щелочной среде в присутствии растворенного кислорода;

в) в щелочной среде в отсутствии кислорода;

г) в нейтральной среде в присутствии кислорода;

д) в нейтральной среде в отсутствии кислорода ?

4. Объясните, в какой паре железо будет корродировать быстрее – находящееся в контакте с марганцем или кобальтом?

5. Сравните, с одинаковой ли скоростью железо будет покрываться ржавчиной в пресной и морской воде?

6. Алюминий находится в контакте с медью. Какой металл будет подвергаться коррозии, если они попадут в кислую среду? Составьте схему гальванического элемента, образующегося при этом. Подсчитайте значение его ЭДС в стандартных условиях.

7. Олово спаяно с серебром. Какой из металлов будет подвергаться коррозии, если они попадут в щелочную среду:

а) в присутствии кислорода; б) в отсутствии кислорода?

Составьте схему процессов, происходящих на электродах образующегося гальванического элемента.

8. При работе гальванического элемента  $\text{Al} | \text{H}_2\text{O} | \text{Cr}$ , образовавшегося при коррозии алюминия, находящегося в контакте с хромом, за 4 мин выделилось 0,102 л газообразного водорода. Определите, какая масса алюминия прокорродировала при этом и чему равна сила тока, протекшего по внешней цепи гальванического элемента.

9. Цинк склепан с железом и помещен в кислую среду. Какая масса цинка, подверглась коррозии, если за 4 мин. работы образовавшейся гальванопары через внешнюю цепь протекло 2750 Кл электричества? Какой объем водорода выделился при этом на железном катоде?

**Строение атома. Основные понятия и определения**

*Атом* – наименьшая неделимая химическими средствами частица химического элемента, обладающая его химическими свойствами,  $D_{\text{атома}} \approx 10^{-10}$  м. Массу атомов и молекул выражают в виде относительной величины, в атомных единицах массы (а.е.м.). В настоящее время это *углеродная единица* (у.е.), равная 1/12 части массы атома изотопа углерода ( $^{12}\text{C}$ ),  $1 \text{ а.е.м.} = 1 \text{ у.е.} = 1,66043 \times 10^{-24}$  г.

*Атом* – электронейтральная микросистема, состоящая из плотного, положительно заряженного ядра и взаимодействующих с ним отрицательно заряженных электронов.

*Ядро атома* (Дядра  $\approx 10^{-14}$ – $10^{-15}$  м) состоит из двух типов частиц (нуклонов) – *протонов и нейтронов*.

*Протон* ( $p$ ) – элементарная частица, имеющая единичный, то есть наименьший по абсолютному значению из существующих в природе положительный заряд (+1).

Характеристики протона: заряд  $q_{\text{протона}} = 1,60219 \cdot 10^{-19}$  Кл; масса  $m_{\text{протона}} = 1,67265 \cdot 10^{-24}$  г (1,00728 а.е.м.).

*Нейтрон* ( $n$ ) – элементарная частица, не имеющая электрического заряда;  $m_{\text{нейтрона}} = 1,67495 \cdot 10^{-24}$  г (1,00867 а.е.м.).

*Электрон* – элементарная частица, имеющая единичный, то есть неделимый, далее отрицательный заряд (–1), равный по модулю заряду протона. Характеристики электрона: заряд  $q_{\text{электр.}} = 1,60217 \cdot 10^{-19}$  Кл, масса  $m_{\text{электрона}} = 0,91056 \cdot 10^{-24}$  г (1/1836,1  $m_{\text{протона}}$ ).

Основная масса атома сосредоточена в ядре и характеризуется массовым числом  $A$ , равным сумме чисел протонов  $Z$  и нейтронов  $N$ :

$$A = Z + N$$

Заряд ядра – главная характеристика атома, определяется числом протонов, находящихся в ядре. *Атомный номер соответствует заряду ядра элемента* (в периодической системе элементов Д.И. Менделеева – порядковому номеру элемента). Вид атомов с одинаковым зарядом ядра называется *химическим элементом*.

Атом обозначается химическим символом элемента с индексами: левый нижний – атомный номер, т.е. заряд ядра (число протонов); левый верхний – массовое число:



Атомы, имеющие одинаковый заряд ядра, но разную массу, называются *изотопами*. Так, природный хлор состоит из двух изотопов:  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$ .

*Ион* – атом или молекула, потерявший один или более электронов – *катион* (положительно заряженный ион, например,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $NH_4^+$ ), или, наоборот, присоединивший один или более электронов – *анион* (отрицательно заряженный ион  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ).

\*\*\*\*\*

### Основные положения квантовой химии

*Квантовая (волновая) механика* – теоретическая основа учения о движении и взаимодействии микрообъектов (электронов, протонов и других частиц, обладающих ничтожной массой).

Основные положения квантовой механики:

1) вещество дискретно (состоит из отдельных микрочастиц), энергия квантуется;

2) корпускулярно-волновой дуализм или двойственная природа электрона – с одной стороны это частица, обладающая определенной массой и скоростью, с другой стороны электрон может вести себя как волна; для потока электронов были обнаружены свойства интерференции и дифракции;

3) вероятностный характер законов микромира – движение электронов в атоме – это движение без траектории, т.е. можно говорить только с той или иной степенью вероятности о нахождении электрона на определенном расстоянии от ядра.

Законы движения микрочастиц в квантовой химии выражены *уравнением Шредингера*, который применил волновую функцию  $\Psi$ , для описания движения электрона в трехмерном пространстве:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{h^2} (E - E_n) \Psi = 0$$

где  $E$ ,  $E_n$  – соответственно полная и потенциальная энергия электрона;  $m$  – масса электрона;  $h$  – постоянная Планка;  $\Psi$  – волновая функция, квадрат модуля которой  $|\Psi|^2$  характеризует плотность вероятности нахождения электрона в соответствующей области пространства.

Решение уравнения Шредингера в полярной системе координат дает три независимые величины, которые называются *квантовыми числами* электрона:  $n$ ,  $l$ ,  $m$ , набор значений которых определяют пространственные и энергетические характеристики электрона в атоме.

Число  $n$  называется *главным*,  $l$  – *орбитальным*, а  $m$  – *магнитным* квантовыми числами. Характеристика квантовых чисел и их значения представлены в таблице 7.1. Экспериментальные факты показывают, что электрон обладает собственным моментом количества движения, не связанным с движением электрона вокруг ядра, в связи с этим введено четвертое квантовое число  $s$  (или  $m_s$ ), названное *спиновым* квантовым числом (табл. 7.1).

Таблица 7.1  
ХАРАКТЕРИСТИКА КВАНТОВЫХ ЧИСЕЛ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО АО ПЕРВЫХ ЧЕТЫРЕХ  
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ

Наименование	Физический смысл (что описывает)	Значение чисел	Энергетические уровни				Примечание
Главное квантовое число <b><i>n</i></b>	1. Энергетический уровень 2. Запас энергии электрона на данном уровне 3. Размер атома	Буквенное обозначение <b><math>1 \div \infty</math></b>	<b><i>K</i></b>	<b><i>L</i></b>	<b><i>M</i></b>	<b><i>N</i></b>	Значения <i>n, l, m</i> определяют квантовое состояние электрона в атоме. Набор значений <i>n, l, m</i> называют <b>квантовой ячейкой</b>
Орбитальное квантовое число <b><i>l</i></b>	1. Энергетический подуровень 2. Изменение энергии в пределах энергетического подуровня 3. Форму орбитали	<b><math>0 \div (n-1)</math></b>	0 1s	0 2s 1 2p	0 1 2 3s 3p 3d	0 1 2 4s 4p 4d 4f	
Магнитное квантовое число <b><i>m</i></b>	1. Пространственная ориентация орбитали 2. Определяет количество орбиталей на энергетическом подуровне	<b><math>-1 \div 0 \div +1</math></b>	0	-1 0 +1	-1 0 +1 -2 -1 0 +1 +2	-1 0 +1 -2 -1 0 +1 +2 +3	
Спиновое квантовое число <b><i>s</i></b>	Проекция собственного момента количества движения электрона на избранное направление	<b><math>\pm 1/2</math></b>					
Максимальное число электронов на подуровне			2	2	6	10	14
Максимальное число электронов на уровне		<b><math>N = 2n^2</math></b>	2	8	18	32	

*Атомные орбитали (АО)* – это пространство вокруг ядра в атоме, в котором наиболее вероятно пребывание электрона (рис. 7.1 ).

Чтобы полностью описать АО, надо указать:

1) номер энергетического уровня орбитали  $n$  (главное квантовое число),

2) тип орбитали – характеризуется орбитальным квантовым числом  $l$ , каждому значению  $l$  соответствует орбиталь особой формы (подуровни): при  $l=1$  – сфера – это s-орбиталь,  $l=2$  – гантель – p-орбиталь,  $l=3$  – сдвоенная гантель – d-орбиталь,  $l=4$  – еще более сложная форма – f-орбиталь,

3) пространственную ориентацию орбиталей одного типа, ориентированных вдоль соответствующих осей координат – характеризуется магнитным квантовым числом  $m$ .

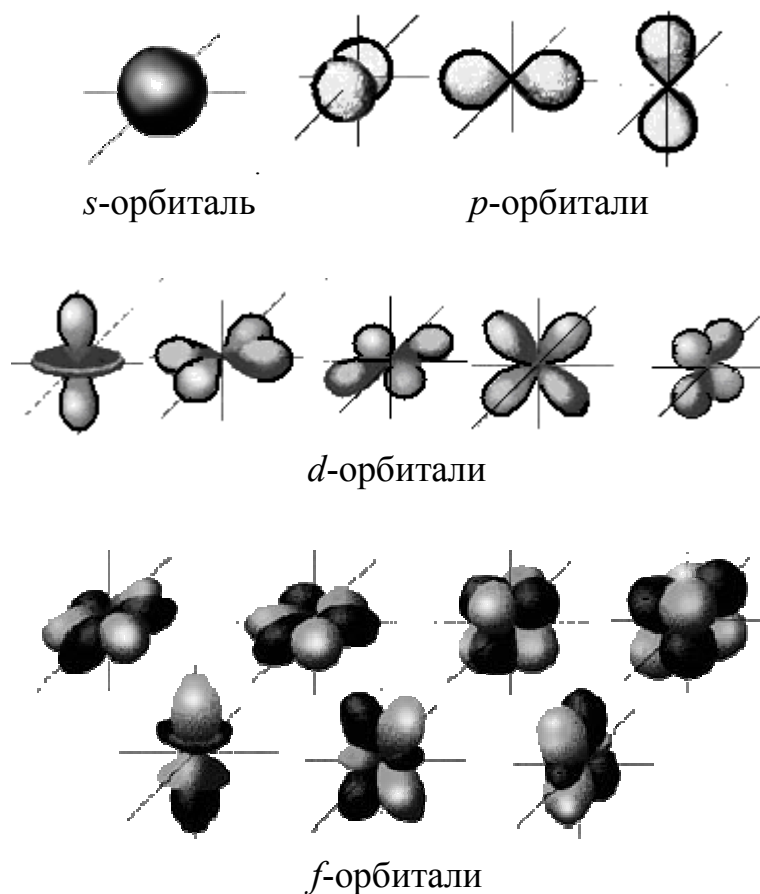


Рис. 7.1. Формы и пространственная ориентация  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -орбиталей.

## Электронная структура атомов

Заполнение энергетических уровней и подуровней происходит согласно *принципу минимальной энергии*: первыми заполняются орбитали с минимальным уровнем энергии. Минимальной энергией обладают уровни и подуровни, ближайшие к ядру.

Последовательности заполнения энергетических уровней и подуровней задается *правилами В.М. Клечковского*:

*минимальной энергии соответствует минимальное значение суммы  $(n + l)$ , то есть при увеличении заряда ядра атома заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы  $(n + l)$  к орбиталям с большим значением суммы  $(n + l)$ ;*

*если эта сумма для двух электронов одинакова, то минимальная энергия ( $E_{min}$ ) соответствует минимальному значению  $n$ , то есть при одинаковых значениях суммы  $(n + l)$  заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа.*

Следовательно, увеличение энергии происходит в последовательности:  $E_{min}: 1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \approx 5d < 6p < 7s$ .

Принципом, определяющим распределение электронов по АО, является *принцип Паули*: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором значений всех квантовых чисел.

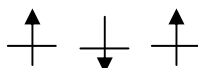
Следовательно, каждая орбиталь не может быть занята более чем двумя электронами с противоположными значениями спиновых квантовых чисел  $\uparrow\downarrow$ . Такие электроны называются спаренными, в отличие от одного электрона – неспаренного:  $\uparrow$  или  $\downarrow$ .

В пределах энергетического подуровня заполнение идет в соответствии с *правилом Гунда (Hund)*: устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина электронов является максимальным.

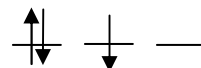
Например: для электронной конфигурации  $2p^3$  возможны следующие варианты размещения электронов:



1



2



3

Только в первом случае достигается максимальный суммарный спин ( $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ ). Это – энергетически самое выгодное состояние системы. Состояние атома с меньшими значениями суммарного спина электронов будут энергетически менее выгодными и, в отличие от первого, называемого *основным*, будут относиться к *возбужденным состояниям*.

*Электронная конфигурация (формула) атома* – распределение электронов по орбиталям в основном (невозбужденном) состоянии этого атома и его ионов. Число электронов на орбиталях данного подуровня указывается в верхнем индексе справа от буквы, например  $3d^5$  – это 5 электронов на  $3d$ -подуровне. Так, электронная формула атома хлора  $_{17}\text{Cl}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ .

Для краткости записи электронной конфигурации атома вместо орбиталей, полностью заселенных электронами, иногда записывают символ благородного газа, имеющего соответствующую электронную формулу (*за скобки вынесены валентные электроны, принимающие участие в образовании химических связей*).

Например:  $1s^2 = [\text{He}]$ ;  $1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}]$ ;  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 = [\text{Ar}]$ . Тогда электронную формулу атома хлора  $_{17}\text{Cl}$  можно записать:  $[\text{Ne}]3s^2 3p^5$ .

### **Периодическая система элементов Д.И. Менделеева**

Периодический закон был открыт Менделеевым в 1869 году. Закон устанавливал зависимость между свойствами элемента и атомным весом. С развитием квантовой механики периодический закон получил строгое теоретическое обоснование и новую формулировку: *свойства простых веществ, а так же формы и свойства соединений находится в периодической зависимости от величины зарядов ядер их атомов*.

Графическое отображение периодического закона Д. И. Менделеева называется *периодической системой элементов*.

В периодической системе химических элементов порядковый номер элемента равен количеству протонов ядра атома.

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева состоит из семи *периодов* (горизонтальные ряды) и восьми *групп* (вертикальные столбцы).

*Периодом* называется последовательный ряд элементов, размещенных в порядке возрастания заряда ядра атомов, электронная конфигурация которых изменяется от  $ns^1$  до  $ns^2 p^6$  (или  $ns^2$  у первого периода).

Периоды начинаются с  $s$ -элементов и заканчиваются  $p$ -элементом. (у первого периода –  $s$ -элементом). Малые периоды содержат 2 и 8 элементов, большие периоды – 18 и 32 элемента, седьмой период остается незавершенным. В периодах свойства элементов изменяются последовательно от типичных металлов до типичных неметаллов.

*Группы* – это вертикальные ряды элементов, имеющих одинаковую конфигурацию валентных электронов. Каждая группа разбивается на две подгруппы: *главную* (составляют  $s$ - и  $p$ -элементы) и *побочную* (составляют  $d$ -элементы). Элементы, расположенные в одной и той же группе обладают одинаковой конфигурацией валентных электронов, следовательно, имеют сходные химические свойства. Их называют "*элементы-аналоги*".



В шестом периоде после лантана (порядковый номер 57) следуют 14 элементов с порядковыми номерами 58 – 71, называемые *лантаноидами*, так как в химическом отношении они сходны с лантаном. Это серебристо-белые тяжёлые металлы, в соединениях обычно они проявляют степень окисления +3. В седьмом периоде после актиния (порядковый номер 89) расположены 14 элементов с порядковыми номерами 90 – 103 (*актиноиды*). Лантаноиды и актиноиды (*f*-элементы) вынесены вниз таблицы, в отдельные две строки

### Геометрические и энергетические характеристики атомов

*Радиус атома* – это расстояние от ядра до главного максимума плотности внешних электронных оболочек. С увеличением заряда ядра в периодах атомный радиус немонотонно уменьшается, а в группах увеличивается:

Э	$A_r$ , нм
Li	0,156
Be	0,113
B	0,091
Na	0,191
K	0,236

*Энергия ионизации ( $E_{и}$ )* – энергия, необходимая для отрыва электрона от атома. Чем меньше энергия ионизации, тем легче атом отдает электрон при образовании химической связи, т.е. элемент является более сильным восстановителем. *Восстановительная способность* нейтральных атомов с ростом заряда ядра в периоде уменьшается, в главных подгруппах растет, а в побочных – падает.

*Энергия сродства к электрону ( $E_{ср}$ )* – энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому.  $E_{ср}$  определяет окислительные свойства несвязанных атомов. Чем больше электронное сродство, тем более сильным окислителем является данный элемент. В таблице Д.И. Менделеева *окислительная способность* нейтральных атомов повышается слева направо и снизу вверх.

*Электроотрицательность элемента ( $ЭО$ )* – условная величина, характеризующая способность атома в химическом соединении притягивать к себе электроны. Поэтому  $ЭО$  атома должна быть пропорциональна как энергии ионизации, так и энергии сродства к электрону.

С ростом порядкового номера элемента в периодах  $ЭО$  растет, а в подгруппах, как правило, падает, например:

Элемент	F	O	Cl	Cs	Rb	Ba	Si	B
$ЭО$	4,0	3,5	3,0	0,7	0,8	0,9	1,8	2,01

Элементы с высокой  $ЭО$  – типичные неметаллы, элементы с наименьшей  $ЭО$  представляют собой типичные в химическом смысле металлы.

## Примеры решения задач

**Пример 1.** Комбинация каких атомных орбиталей и в каком количестве возможна, если значение главного квантового числа для электронов равно 4? Каково максимально возможное число электронов на данном энергетическом уровне?

*Решение.*

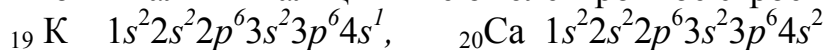
Главное квантовое число  $n = 4$  – это четвертый энергетический уровень. На четвертом энергетическом уровне электроны могут находиться на четырех подуровнях:  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$ . На  $s$ -подуровне одна орбиталь (орбитальное квантовое число  $l = 0$ , магнитное квантовое число  $m = 0$ ), на  $p$ -подуровне три орбитали ( $l = 1, m = -1, 0, +1$ ), на  $d$ -подуровне – пять орбиталей ( $l = 2, m = -2, -1, 0, +1, +2$ ), на  $f$ -подуровне – семь орбиталей ( $l = 3, m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ ).

Так как по принципу Паули на каждой орбитали может быть не более двух электронов, максимальное число электронов на четвертом уровне составит:  $1 \cdot 2\bar{e} + 3 \cdot 2\bar{e} + 5 \cdot 2\bar{e} + 7 \cdot 2\bar{e} = 32\bar{e}$ .

**Пример 2.** Составьте электронные формулы (в порядке заполнения орбиталей) атомов калия, кальция, скандия, мышьяка и церия. Укажите, к какому семейству элементов принадлежит каждый из них. Каковы их валентные возможности.

*Решение.*

Атомы калия и кальция имеют электронное строение:



Оба элемента принадлежат к  $s$ -элементам, так как последний по заполнению электрон размещается на  $s$ -подуровне. В этом случае валентными будут являться  $s$ -электроны, соответственно один электрон у атома К и два электрона у атома Са.

Строение атома скандия:  ${}_{21}\text{Sc} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ . В этом случае сначала заполняется  $4s$ -подуровень, и только затем  $3d$ -подуровень. Скандий  $d$ -элемент. У этого элемента три валентных электрона, которые имеют конфигурацию  $3d^1 4s^2$ .

Атом мышьяка:  ${}_{33}\text{As} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$ . Это –  $p$ -элемент. Валентных электронов у атома мышьяка пять, они имеют конфигурацию  $4s^2 4p^3$ , поэтому As может проявлять валентность, равную трем и пяти.

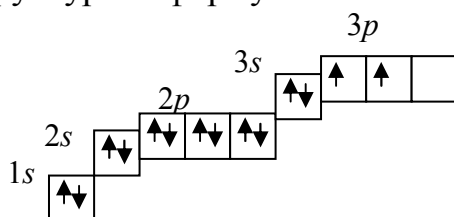
Атом церия:  ${}_{58}\text{Ce} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^2$ . Церий –  $f$ -элемент, конфигурация валентных электронов  $4f^2 6s^2$ , он может проявлять валентность, равную двум и четырем.

**Пример 3.** Составьте электронные формулы атома элемента с порядковым номером 12, находящегося в нормальном и возбужденном состояниях. К какому семейству элементов принадлежит данный элемент? Укажите координаты элемента в периодической системе и значения всех квантовых чисел валентных электронов.

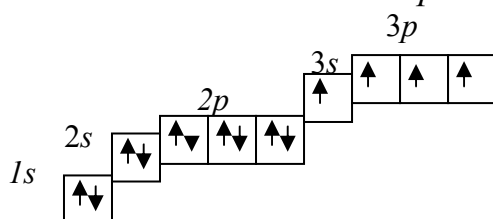
*Решение.*

Всего у атома данного элемента 14 электронов. Они расположены согласно энергетической последовательности атомных орбиталей в многоэлектронном атоме следующим образом:

в нормальном состоянии –  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ , что которому соответствует электронно-структурная формула



в возбужденном состоянии –  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$ , что соответствует схеме:



Данный элемент принадлежит к семейству  $p$ -элементов, так как последний по порядку заполнения электрон занял  $p$ -подуровень. Находится он в третьем периоде (так как последний по заполнению уровень – третий), в четвертой группе (сумма  $s$ - и  $p$ -электронов последнего уровня равна 4), главной подгруппе (так как это  $p$ -элемент). Валентными являются все четыре электрона, находящиеся на третьем  $s$ - и  $p$ -подуровнях. Максимальная валентность равна четырем.

Квантовые числа валентных электронов атома в возбужденном состоянии:

	$n$	$l$	$m$	$s$
$3s^1$	3	0	0	1/2
$3p^3$	3	1	-1, 0, +1	1/2
	для каждого $\bar{e}$			для каждого $\bar{e}$

## Типы химической связи и ее свойства

### Ковалентная связь

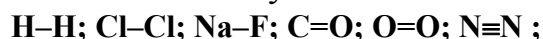
При образовании ковалентной связи между атомами их валентные электроны обобществляются и локализуются между ними. Разработанная на этой основе теория химической связи получила название **метода валентных связей (МВС)**.

#### Основные положения МВС:

1. Химическая связь между молекулами осуществляется электронными парами.
2. В образовании связи участвуют только неспаренные электроны (валентные электроны) с противоположными спинами.
3. Связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются электронные орбитали.

### Основные характеристики химической связи

1) *кратность химической связи* – число общих электронных пар, соединяющих два атома в молекуле:



2) *энергия разрыва связи (прочность связи)* – энергия, необходимая для разрыва химической связи в молекуле; чем больше энергия разрыва связи ( $E$ , кДж/моль), тем прочнее связь:

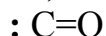
	$\text{H}_2$	$\text{F}_2$	$\text{N}_2$
$E$ , кДж/моль	436	151	940

3) *длина связи ( $d$ , нм)* – межъядерное расстояние в молекуле; чем больше кратность связи, тем меньше ее длина при прочих равных условиях:

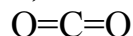
$\text{Э}-\text{H}$	$\text{NH}_3$	$\text{PH}_3$	$\text{AsH}_3$	$\text{SbH}_3$
$d$ , нм	0,101	0,142	0,152	0,170

4) *насыщаемость ковалентной связи* – способность атома участвовать в образовании ограниченного числа ковалентных связей, определяемая валентными возможностями атома:

ненасыщенная связь

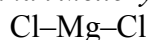


насыщенная связь

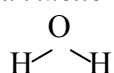


5) *направленность связи* – определяется валентными углами, которые образуются между химическими связями при образовании молекул, состоящих из трех и более атомов:

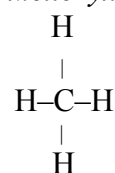
линейная молекула



плоская молекула



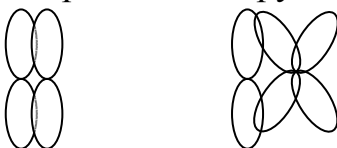
объемная молекула



Химическая связь, образованная перекрыванием АО расположенных вдоль прямой линии, проведенной через ядра взаимодействующих атомов, называется  **$\sigma$ (сигма)–связью**. Одинарная связь – всегда  $\sigma$ -связь

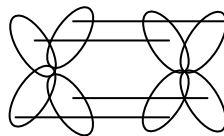
$\sigma$ -Связи строго ориентированы в пространстве, поэтому в зависимости от состава молекулы они могут находиться под определенным углом друг к другу. Углы между  $\sigma$ -связями называются **валентными углами**.

При перекрывании АО, расположенных перпендикулярно или под иными углами к  $\sigma$ -связи и параллельно друг к другу, происходит образование  **$\pi$ (пи)-связи**.



Перекрывание АО при  $\pi$ -связывании меньше, чем при  $\sigma$ , поэтому  $\pi$ -связь, как правило, слабее  $\sigma$ -связи.

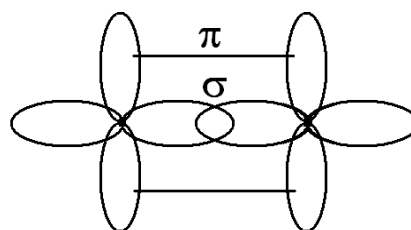
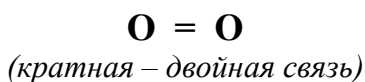
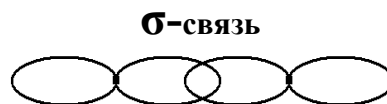
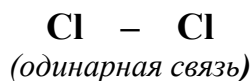
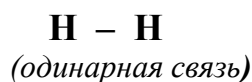
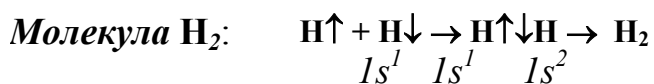
Помимо  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей возможно образование еще одного вида связи –  **$\delta$ (дельта)-связи**.  $\delta$ -Связь образуется при перекрывании *d*-АО в четырех местах, т. е. всех четырех "лепестков". С появлением  $\delta$ -связи кратность связи увеличивается до четырех.



Связи располагаются по возрастанию их энергий в ряд:  $\sigma \gg \pi > \delta$ .

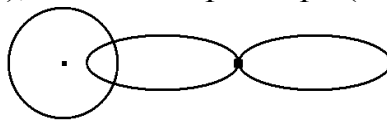
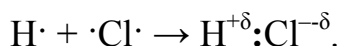
### Типы ковалентной связи:

**1) неполярная ковалентная связь** – образуется в простых веществах – общая электронная пара расположена на равном расстоянии (симметрично) от ядер атомов



**2) полярная ковалентная связь** – образуется между атомами разных элементов, где общее электронное облако смещено в сторону атома элемента с большей относительной электроотрицательностью (ЭО). Возникает асимметрия в распределении положительных и отрицательных зарядов между взаимодействующими атомами, поэтому вся двухатомная молекула представляет собой электрический диполь

**Молекула HCl:** H  $1s^1$  (э.о. = 2,10), Cl  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$  (э.о. = 2,83)



Электронная пара смещена к Cl, молекула H·Cl – диполь: у атома хлора возникает эффективный отрицательный заряд (–0,18 заряда электрона), а у атома водорода – эффективный положительный заряд (+0,18 заряда электрона).

Расстояние между центрами тяжести эффективных зарядов (+q и –q) называется длиной диполя l

**Мерой полярности связи** является дипольный момент  $\mu$ , представляющий собой произведение эффективного заряда ( $e_{\text{эф.}}$ ) на расстояние (l) между электрическими центрами тяжести противоположных зарядов

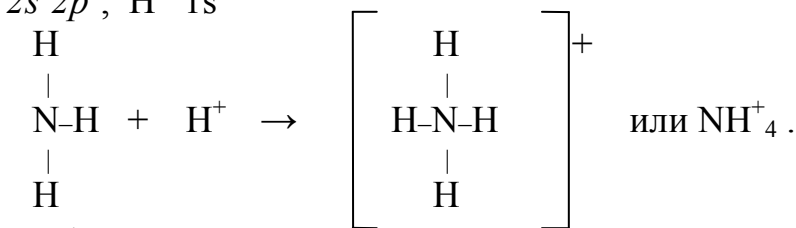
$$\mu = e_{\text{эф.}} \cdot l$$

Обычно  $\mu$  измеряется в Дебаях (D):  $1\text{D} = 3,33 \cdot 10^{-30}$  Кл·м

**3) донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи** – связь образуется за счет того, что один атом представляет пару электронов (донор), а второй атом принимает ее на вакантную орбиталь (акцептор)

Образование молекулы  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :  $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$

N  $1s^2 2s^2 2p^3$ , H  $1s^1$



$\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- = \text{NH}_4\text{Cl}$  – ионная связь

**Гибридизация атомных орбиталей** — это выравнивание (усреднение) энергии различных АО в атоме в результате их смешивания (гибридизации) перед химическим взаимодействием (или в его процессе), что приводит к образованию гибридных орбиталей атома:

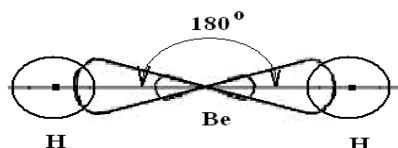


Процесс гибридизации можно представить в виде **трех** взаимосвязанных этапов: а) возбуждение атома; б) гибридизация орбиталей возбужденного атома; в) образование гибридных связей.

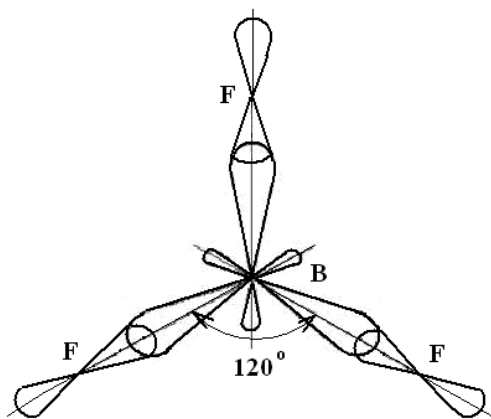
На этапах **а** и **б** энергия затрачивается, на этапе **в** – выделяется. Если энергия, затраченная на первых двух этапах, компенсируется в процессе образования связей, то гибридизация осуществляется.

### Типы гибридизации:

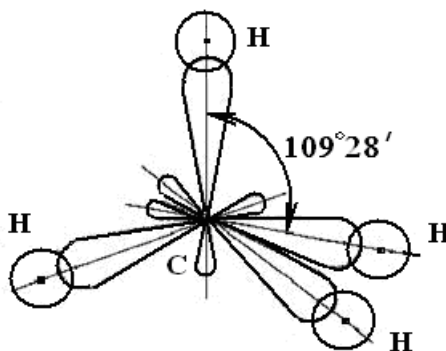
1)  **$sp$ -гибридизация**: происходит возбуждение  $ns^2 np^0 \rightarrow ns^1 np^1$ , в гибридизации участвуют одна  $s$ - и одна  $p$ -орбитали, образуются две  $sp$ -гибридных орбитали, имеющих линейную симметрию; этому типу гибридизации соответствует образование линейной молекулы, например,  $BeH_2$ :



2)  **$sp^2$ -гибридизация**: происходит возбуждение  $ns^2 np^1 \rightarrow ns^1 np^2$ , в гибридизации участвуют одна  $s$ - и две  $p$ -орбитали, образуются три  $sp^2$ -гибридных орбитали, лежащие в одной плоскости и ориентированные под углами  $120^\circ$  друг к другу имеющих линейную симметрию; этому типу гибридизации соответствует образование плоской треугольной молекулы, например,  $BF_3$ ;

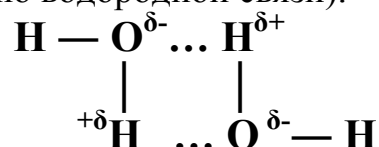


3)  **$sp^3$ -гибридизация**: происходит возбуждение  $ns^2 np^2 \rightarrow ns^1 np^3$ , в гибридизации участвуют одна  $s$ - и три  $p$ -орбитали, образуются четыре  $sp^3$ -гибридных орбитали, вытянутые в направлении к вершинам тетраэдра, т.е. ориентированные под углом  $109^\circ 29'$  друг к другу. Этому типу гибридизации соответствует образование молекулы в форме тетраэдра, например,  $CH_4$ :



**Водородная связь** – химическая связь, характерная для атома водорода, связанного непосредственно с наиболее электроотрицательными элементами (F, O, N).

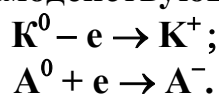
**Межмолекулярная водородная связь** возникает между водородом и электроотрицательным элементом другой молекулы (например, в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ , где атом кислорода имеет значительный эффективный отрицательный заряд  $-\delta$ , а ядро атома водорода – эффективный положительный заряд  $+\delta$ , между атомом водорода и атомом кислорода соседней молекулы возникает электростатическое притяжение, что и приводит к образованию водородной связи):



**Ионной химической связью** называют связь, которая образуется в результате электростатического взаимодействия между катионом и анионом

В соответствии с теорией ионной связи при взаимодействии элементов, имеющих резко отличающиеся значения электроотрицательностей, протекают следующие процессы:

**образование ионов взаимодействующих атомов:**



**образование молекулы** происходит за счет электростатического притяжения образовавшихся ионов:  $\text{K}^+ + \text{A}^- = \text{KA}$ .

Ионная химическая связь – предельный случай полярной химической ковалентной связи, которому отвечает значительное смещение пары электронов связи к наиболее электроотрицательному атому (аниону). Ионная связь в отличие от ковалентной связи **не направлена и не насыщаема**.

### **Металлическая связь**

С точки зрения современных представлений, при сближении атомов металлов, в результате образования кристаллической решетки, валентные орбитали соседних атомов перекрываются, благодаря чему электроны свободно перемещаются с одной орбитали на другую, осуществляя связь между всеми ионами кристалла металла. Такой тип химической связи называется металлической связью (Me–Me). Связь делокализована, т. е. электроны, осуществляющие металлическую связь, обобществлены ("электронный газ") и перемещаются по всему объему металла, в целом электронейтральному, обеспечивая связь между атомами.



## Примеры решения задач

**Пример 1.** Сера образует химические связи с калием, водородом, бромом и углеродом. Какие из связей наиболее и наименее полярны? Укажите, в сторону какого атома происходит смещение электронной плотности связи.

**Решение.** Используя значения относительных электроотрицательностей элементов (см. приложение), находим разности относительных электроотрицательностей серы и элементов, образующих с нею химическую связь:

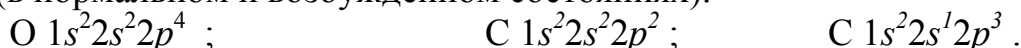
- а) *сера–калий*:  $2,6 - 0,91 = 1,69$ , смещение в сторону атома серы;
- б) *сера–водород*:  $2,6 - 2,1 = 0,5$ , смещение в сторону атома серы;
- в) *сера–бром*:  $2,6 - 2,74 = -0,14$ , смещение в сторону атома брома;
- г) *сера–углерод*:  $2,6 - 2,5 = 0,1$ , смещение в сторону атома серы.

Чем больше по абсолютному значению разность относительных электроотрицательностей, тем более полярна связь. В данном примере наиболее полярной является связь *сера–калий*, а наименее полярной – связь *сера–углерод*.

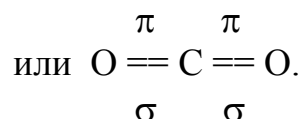
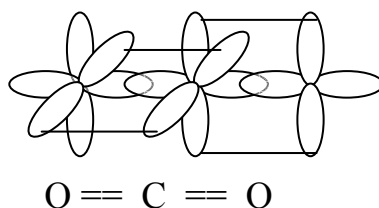
### Пример 2.

Покажите характер связей в молекуле  $\text{CO}_2$  и их взаимное расположение.

**Решение.** Запишем электронные формулы атомов кислорода и углерода (в нормальном и возбужденном состояниях):



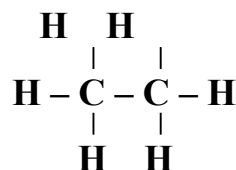
Так как каждая связь между атомами О и С двойная (одна  $\sigma$  и одна  $\pi$ ), для образования двух  $\pi$ -связей потребуется участие двух р-орбиталей атома углерода. Оставшиеся s- и р-орбитали дают две sp-гибридные орбитали, образующие угол в  $180^\circ$ . Молекула  $\text{CO}_2$  имеет линейное строение, а дипольный момент молекулы равен нулю:



**Пример 3.** Определите тип гибридизации орбиталей атомов углерода в молекулах этана  $\text{C}_2\text{H}_6$ , этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$  и ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$  и изобразите геометрическую форму этих молекул.

**Решение.** В органических соединениях атом углерода всегда имеет валентность, равную четырем, следовательно, находится в возбужденном состоянии  $\text{C } 1s^2 2s^1 2p^3$ .

Структурная формула молекулы *этана*:



В молекуле этана семь ковалентных  $\sigma$ -связей. Шесть из них – связи **C–H** образованы в результате перекрывания  $sp^3$ -гибридных орбиталей атомов углерода с  $1s$ -орбиталями шести атомов водорода. Седьмая связь – между углеродными атомами – образуется за счет перекрывания  $sp^3$ -гибридных орбиталей атомов углерода.

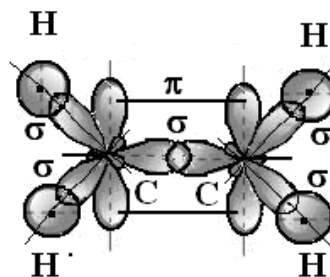
Молекула **этилена** имеет структурную формулу:

$$\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} = \text{C} - \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$

Атомные орбитали (АО) каждого из углеродов находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии, то есть имеет место гибридизация одной  $s$ - и двух  $p$ -атомных орбиталей углерода с образованием трех эквивалентных гибридных орбиталей, расположенных в одной плоскости. Угол между осями этих орбиталей составляет  $120^\circ$ . У каждого атома углерода остается по одному  $p$ -электрону, не принявшему участие в гибридизации. Оба углеродных атома образуют по три  $\sigma$ -связи с участием  $sp^2$ -гибридных орбиталей:  $\sigma_{\text{C-C}}$ -связь возникает в результате перекрывания двух  $sp^2$ -гибридных АО между собой;  $\sigma_{\text{C-H}}$ -связи образуются при перекрывании  $sp^2$ -гибридных АО углерода с  $s$ -орбиталями атомов водорода. Кроме того, происходит перекрывание между собой не вступивших в гибридизацию  $p$ -электронных орбиталей атомов углерода (с параллельными осями). Это перекрывание происходит в плоскости, перпендикулярной к плоскости молекулы, и приводит к образованию  $\pi$ -связи. Следовательно, в молекуле этилена имеется двойная связь, представляющая сочетание  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей:

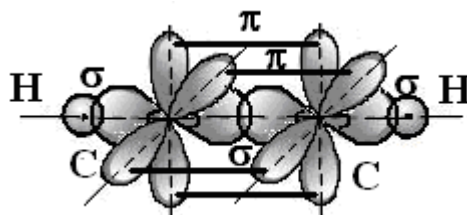
Молекула **ацетилена** имеет структурную формулу:  $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ .

В молекуле ацетилена атомы углерода, связанные тройной связью, находятся в состоянии  $sp$ -гибридизации. В этом случае происходит гибридизация одной  $s$ - и одной  $p$ -атомных орбиталей углерода с образованием двух эквивалентных гибридных орбиталей, расположенных на одной линии. Угол между осями этих орбиталей составляет  $180^\circ$ . При этом у каждого атома углерода остается по два  $2p$ -электрона, не принявших участие в гибридизации и расположенных в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. При этом  $\sigma_{\text{C-C}}$ -связь образуется при перекрывании двух  $sp$ -гибридных АО между собой;  $\sigma_{\text{C-H}}$ -связи образуются при перекрывании  $sp$ -гибридных АО углерода с  $s$ -орбиталями атомов водорода. В этой молекуле все атомы лежат на одной прямой и молекула является линейной.



Не вступившие в гибридизацию  $p$ -электронные орбитали одного атома углерода взаимно перекрываются с аналогичными орбиталями другого атома так, что образуются две  $\pi$ -связи, причем каждая в своей плоскости.

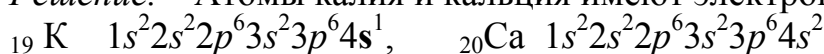
Угол между плоскостями  $\pi$ -орбиталей составляет  $90^\circ$ . Таким образом, тройная связь в молекуле ацетилена состоит из  $\sigma$ -связи и двух  $\pi$ -связей:



#### Пример 4.

Составьте электронные формулы (в порядке заполнения орбиталей) атомов калия, кальция, скандия, мышьяка. К какому семейству элементов принадлежит каждый из них? Каковы их валентные возможности?

*Решение.* Атомы калия и кальция имеют электронное строение:



Оба элемента принадлежат к s-элементам, так как последний по заполнению электрон размещается на s-подуровне. Валентными будут s-электроны, соответственно один электрон у атома К и два электрона у атома Са.

Строение атома скандия:  ${}_{21}\text{Sc} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ . В этом случае сначала заполняется 4s-подуровень, а затем 3d-подуровень. Скандий – d-элемент. У этого элемента три валентных электрона, которые имеют конфигурацию  $3d^1 4s^2$ .

Атом мышьяка:  ${}_{33}\text{As} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$ . Это – p-элемент. Валентных электронов у атома мышьяка пять, они имеют конфигурацию  $4s^2 4p^3$ , поэтому As может проявлять валентность, равную трем и пяти.

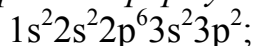
#### Пример 5.

Составьте электронные формулы атома элемента с порядковым номером 12, находящегося в нормальном и возбужденном состояниях. Укажите координаты элемента в периодической системе и значения всех квантовых чисел валентных электронов.

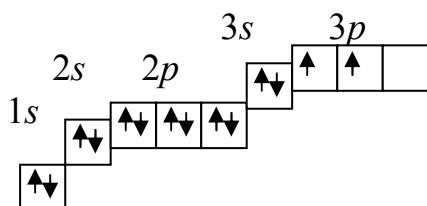
*Решение.* У атома данного элемента 14 электронов. Они расположены:

в нормальном состоянии –

электронная формула:

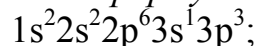


электронно-структурная формула:

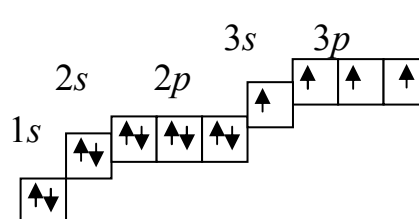


в возбужденном состоянии –

электронная формула:



электронно-структурная формула:



Элемент находится в третьем периоде (так как последний по заполнению уровень – третий), в четвертой группе (сумма s- и p-электронов последнего уровня равна 4), главной подгруппе (так как это p-элемент). Валентными являются все четыре электрона, находящиеся на третьем s- и p-подуровнях. Максимальная валентность равна четырем.

Квантовые числа валентных электронов атома в возбужденном состоянии:

	<i>n</i>	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>s</i>
$3s^1$	3	0	0	1/2
$3p^3$	3	1	-1, 0, +1	1/2
	для каждого $\bar{e}$			для каждого $\bar{e}$

\*\*\*\*\*

### КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Укажите значения всех квантовых чисел для валентных электронов атома германия.
2. Составьте электронную формулу иона кобальта, содержащегося в соединении  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .
3. В каких из указанных соединений  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_2$  имеет место  $\pi$ -связь?
4. Определите тип гибридизации орбиталей атома индия в молекуле  $\text{InBr}_3$  и изобразите геометрическую форму этой молекулы.
5. Сколько  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей имеется в молекулах  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{AsH}_3$ ?
6. Определите тип гибридизации орбиталей атома кремния в молекуле  $\text{SiH}_4$  и изобразите геометрическую форму этой молекулы.
7. Опишите с позиций метода ВС электронное строение молекулы  $\text{NH}_3$  и иона  $\text{NH}_4^+$ .
8. Какой атом или ион служит донором электронной пары при образовании иона  $\text{BF}_4^-$ ?
9. Какова пространственная структура молекулы  $\text{CS}_2$ , дипольный момент которой равен нулю?
10. Укажите значения всех квантовых чисел для p-электронов третьего энергетического уровня.
11. Как и почему изменяются длина и прочность связи в ряду  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiBr}_4$ ?
12. Энергия ионизации атомов Mg, Al, Na, Cl имеют значения (эВ): 5,77; 4,96; 12,55; 7,37. Атому какого элемента соответствует значение энергии ионизации 12,55?

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка Н. Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1991. – 704 с.
2. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Высшая школа, 1986. – 264 с.
3. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2002. – 679 с.
4. Зайцев О. С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции. – М.: Химия, 1990. – 352 с.
5. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник / Под ред. А. А. Потехина и А. И. Ефимова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.
6. Руководство к лабораторно-практическим занятиям по общей химии: Учеб. пособие / В. Ф. Желтобрюхов, С. Ф. Строкатова, Е. Р. Андросюк и др. / Под ред В. Ф. Желтобрюхова. – 2-ое изд., перераб. и доп. – ВолгГТУ, Волгоград, 2000. – 116 с.
7. Общая химия в схемах, таблицах и формулах / Е. Р. Андросюк, С. Ф. Строкатова, А. О. Логинова, Д. В. Броховецкий. – ВолгГТУ, Волгоград, 2004. – 132 с.
8. Индивидуальные задания по общей химии / С. Ф. Строкатова, Е. Р. Андросюк, Д. В. Броховецкий, В. Ф. Желтобрюхов – ВолгГТУ, Волгоград, 2004.

# ***ПРИЛОЖЕНИЕ***

# ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ

ПЕР ИОД Ы	РЯД Ы	Г Р У П П Ы				
		I	II	III	IV	V
1	1	<b>H</b> 1 ВОДОРОД 1,00794				
2	2	<b>Li</b> 3 ЛИТИЙ 6,941	<b>Be</b> 4 БЕРИЛИЙ 9,01218	5 <b>B</b> БОР 10,811	6 <b>C</b> УГЛЕРОД 12,011	7 <b>N</b> АЗОТ 14,0067
3	3	<b>Na</b> 11 НАТРИЙ 22,98977	<b>Mg</b> 12 МАГНИЙ 24,305	13 <b>Al</b> АЛЮМИНИЙ 26,98154	14 <b>Si</b> КРЕМНИЙ 28,0855	15 <b>P</b> ФОСФОР 30,97376
4	4	<b>K</b> 19 КАЛИЙ 39,0983	<b>Ca</b> 20 КАЛЬЦИЙ 40,078	<b>Sc</b> 21 СКАНДИЙ 44,9559	<b>Ti</b> 22 ТИТАН 47,88	<b>V</b> 23 ВАНАДИЙ 50,9415
	5	29 <b>Cu</b> МЕДЬ 63,546	30 <b>Zn</b> ЦИНК 65,39	31 <b>Ga</b> ГАЛЛИЙ 69,723	32 <b>Ge</b> ГЕРМАНИЙ 72,59	33 <b>As</b> МЫШЬЯК 74,9216
5	6	<b>Rb</b> 37 РУБИДИЙ 85,4678	<b>Sr</b> 38 СТРОНЦИЙ 87,62	<b>Y</b> 39 ИТТРИЙ 88,9059	<b>Zr</b> 40 ЦИРКОНИЙ 91,22	<b>Nb</b> 41 НИОБИЙ 92,9064
	7	47 <b>Ag</b> СЕРЕБРО 107,8682	48 <b>Cd</b> КАДМИЙ 112,41	49 <b>In</b> ИНДИЙ 114,82	50 <b>Sn</b> ОЛОВО 118,710	51 <b>Sb</b> СУРЬМА 121,75
6	8	<b>Cs</b> 55 ЦЕЗИЙ 132,9054	<b>Ba</b> 56 БАРИЙ 137,33	<b>La – Lu</b> 57 *	<b>Hf</b> 58 ГАФНИЙ 178,49	<b>Ta</b> 59 ТАНТАЛ 180,9479
	9	79 <b>Au</b> ЗОЛОТО 196,9665	80 <b>Hg</b> РТУТЬ 200,59	81 <b>Tl</b> ТАЛЛИЙ 204,383	82 <b>Pb</b> СВИНЕЦ 207,2	83 <b>Bi</b> ВИСМУТ 208,9804
7	10	<b>Fr</b> 87 ФРАНЦИЙ [223]	<b>Ra</b> 88 РАДИЙ [226]	89 <b>Ac – (Lr)</b> **	<b>Rf</b> 104 РЕЗЕРФОРДИЙ [261]	<b>Db</b> 105 ДУБНИЙ [262]

ВЫСШИЕ ОКСИДЫ	<b>R<sub>2</sub>O</b>	<b>RO</b>	<b>R<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>RO<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ				<b>RH<sub>4</sub></b>	<b>RH<sub>3</sub></b>

*Ланта ноиды	<b>La</b> 57 ЛАНТАН 138,9055	<b>Ce</b> 58 ЦЕРИЙ 140,12	<b>Pr</b> 59 ПРАЗЕОДИМ 140,9077	<b>Nd</b> 60 НЕОДИМ 144,24	<b>Pm</b> 61 ПРОМЕТИЙ [145]	<b>Sm</b> 62 САМАРИЙ 150,36	<b>Eu</b> 63 ЕВРОПИЙ 151,96
**Акти ноиды	<b>Ac</b> 89 АКТИНИЙ [227]	<b>Th</b> 90 ТОРИЙ 232,0381	<b>Pa</b> 91 ПРОТАКТИНИЙ [231]	<b>U</b> 92 УРАН 238,0289	<b>Np</b> 93 НЕПТУНИЙ [237]	<b>Pu</b> 94 ПЛУТОНИЙ [244]	<b>Am</b> 95 АМЕРИЦИЙ [243]

# ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Э Л Е М Е Н Т О В				
VI	VII	VIII		
	(H)	2 <b>He</b> ГЕЛИЙ 4,002602		
8 <b>O</b> КИСЛОРОД 15,9994	9 <b>F</b> ФТОР 18,998403	10 <b>Ne</b> НЕОН 20,179		
16 <b>S</b> СЕРА 32,066	17 <b>Cl</b> ХЛОР 35,453	18 <b>Ar</b> АРГОН 39,948		
<b>Cr</b> 24 ХРОМ 51,9961	<b>Mn</b> 25 МАРГАНЕЦ 54,9380	<b>Fe</b> 26 ЖЕЛЕЗО 55,847	<b>Co</b> 27 КОБАЛЬТ 58,9332	<b>Ni</b> 28 НИКЕЛЬ 58,69
34 <b>Se</b> СЕЛЕН 78,96	35 <b>Br</b> БРОМ 79,904	36 <b>Kr</b> КРИПТОН 83,80		
<b>Mo</b> 42 МОЛИБДЕН 95,94	<b>Tc</b> 43 ТЕХНЕЦИЙ [98]	<b>Ru</b> 44 РУТЕНИЙ 101,07	<b>Rh</b> 45 РОДИЙ 102,9055	<b>Pd</b> 46 ПАЛЛАДИЙ 106,42
52 <b>Te</b> ТЕЛЛУР 127,60	53 <b>I</b> ИОД 126,9045	54 <b>Xe</b> КСЕНОН 131,29		
<b>W</b> 74 ВОЛЬФРАМ 183,85	<b>Re</b> 75 РЕНИЙ 186,207	<b>Os</b> 76 ОСМИЙ 190,2	<b>Ir</b> 77 ИРИДИЙ 192,22	<b>Pt</b> 78 ПЛАТИНА 195,08
84 <b>Po</b> ПОЛОНИЙ [209]	85 <b>At</b> АСТАТ [210]	86 <b>Rn</b> РАДОН [222]		
<b>Sg</b> 106 СИБОРГИЙ [263]	<b>Bn</b> 107 БОРИЙ [262]	<b>Hs</b> 108 ХАССИЙ [265]	<b>Mt</b> 109 МАЙТНЕРИЙ [266]	

<b>RO<sub>3</sub></b>	<b>R<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	<b>RO<sub>4</sub></b>
<b>RH<sub>2</sub></b>	<b>RH</b>	

<b>Gd</b> 64 ГАДОЛИНИЙ 157,25	<b>Tb</b> 65 ТЕРБИЙ 158,9254	<b>Dy</b> 66 ДИСПРОЗИЙ 162,50	<b>Ho</b> 67 ГОЛЬМИЙ 164,9304	<b>Er</b> 68 ЭРБИЙ 167,26	<b>Tm</b> 69 ТУЛИЙ 168,9342	<b>Yb</b> 70 ИТТЕРБИЙ 173,04	<b>Lu</b> 71 ЛЮТЕЦИЙ 174,967
<b>Cm</b> 96 КЮРИЙ [247]	<b>Bk</b> 97 БЕРКЛИЙ [247]	<b>Cf</b> 98 КАЛИФОРНИЙ [251]	<b>Es</b> 99 ЭЙНШТЕЙНИЙ [252]	<b>Fm</b> 100 ФЕРМИЙ [257]	<b>Md</b> 101 МЕНДЕЛЕВИЙ [258]	<b>(No)</b> 102 НОБЕЛИЙ [259]	<b>(Lr)</b> 103 ЛОУРЕНСИЙ [260]



РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

Анионы	Катионы															
	Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
OH <sup>-</sup>	P	P	H	-	H	M	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	M	-	P	P	P	P
Br <sup>-</sup>	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	M	-	P	P	P	P
I <sup>-</sup>	P	P	-	H	P	P	P	P	P	P	H	-	P	P	-	P
NO <sub>3</sub>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	-	P	P
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	-	-	P	-	P
S <sup>2-</sup>	P	P	H	H	-	P	P	H	-	H	H	H	-	H	H	H
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	-	H	-	H
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	M	P	M	H	P	P	P	H	-	P	P	P	P
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	-	H	H	H	H	H	-	-	H	H	-	H	-	H
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	-	-	-	H	H	H	H	H	-	H	-	-	H	H	H
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	H	H	P	M	H	H	-	-	H	H	P	H	-	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H

*Примечание:* P – вещество растворимо (>1 г в 100 г воды), M – вещество малорастворимо (0,001–1 г в 100 г воды), H – вещество нерастворимо (<0,001 г в 100 г воды), прочерк означает, что вещество не существует или разлагается водой

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ (ОЭО) ПО ОДЛРЕДУ

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
1	H 2,1								He 5,50
2	Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10		Ne 4,84
3	Na 1,01	Mg 1,23	Al 1,47	Si 1,74	P 2,06	S 2,44	Cl 2,83		Ar 3,20
4	K 0,91	Ca 1,04	Sc 1,20	Ti 1,32	V 1,45	Cr 1,56	Mn 1,60	Fe 1,64	Co 1,70
									Ni 1,75
	Cu 1,75		Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74		Kr 2,94
5	Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,11	Zr 1,22	Nb 1,23	Mo 1,30	Tc 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45
	Ag 1,42		In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21		Xe 2,40
6	Cs 0,86	Ba 0,97	La 1,08	Hf 1,23	Ta 1,33	W 1,40	Re 1,46	Os 1,52	Ir 1,55
	Au 1,42		Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,96		Rn 2,06
7	Fr 0,86	Ra 0,97	Ac 1,00						

**ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ НЕКОТОРЫХ  
МАЛОРАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ 25 °С**

<b>Электролит</b>	<b>ПР</b>	<b>Электролит</b>	<b>ПР</b>
Al(OH) <sub>3</sub>	$1,9 \cdot 10^{-33}$	MgCO <sub>3</sub>	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Ba(OH) <sub>2</sub>	$5,0 \cdot 10^{-3}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$6,8 \cdot 10^{-12}$
BaCO <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	MnCO <sub>3</sub>	$1,8 \cdot 10^{-11}$
BaCrO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-10}$	Mn(OH) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-13}$
CaCO <sub>3</sub>	$3,8 \cdot 10^{-9}$	MnO <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-50}$
Ca(OH) <sub>2</sub>	$5,5 \cdot 10^{-6}$	NiCO <sub>3</sub>	$1,3 \cdot 10^{-7}$
CaSO <sub>4</sub>	$3,7 \cdot 10^{-5}$	Ni(OH) <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Cd(OH) <sub>2</sub>	$4,3 \cdot 10^{-15}$	PbCO <sub>3</sub>	$7,5 \cdot 10^{-14}$
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	PbCl <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Co(OH) <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-15}$	PbJ <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-9}$
CoCO <sub>3</sub>	$1,5 \cdot 10^{-10}$	Pb(OH) <sub>2</sub>	$1,2 \cdot 10^{-15}$
Co(OH) <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-16}$	PbSO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Cr(OH) <sub>3</sub>	$6,7 \cdot 10^{-31}$	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$2,2 \cdot 10^{-90}$
Cu(OH) <sub>2</sub>	$2,2 \cdot 10^{-20}$	Sn(OH) <sub>2</sub>	$6,0 \cdot 10^{-27}$
(CuOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$1,7 \cdot 10^{-34}$	SrCO <sub>3</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	Sr(OH) <sub>2</sub>	$3,2 \cdot 10^{-4}$
FeCO <sub>3</sub>	$2,5 \cdot 10^{-11}$	SrSO <sub>4</sub>	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-15}$	ZnCO <sub>3</sub>	$1,5 \cdot 10^{-11}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	$3,8 \cdot 10^{-38}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-17}$
FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	ZnS (α)	$1,6 \cdot 10^{-24}$
HgS	$1,4 \cdot 10^{-45}$	ZnS (β)	$2,5 \cdot 10^{-22}$

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 25 °С

Название электролита	Формула	$K$	Название электролита	Формула	$K$
<i>К и с л о т ы</i>			<i>К и с л о т ы</i>		
Азотная	HNO <sub>3</sub>	43,6	Угольная	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$K_1$ $4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2$ $4,8 \cdot 10^{-11}$
Азотистая	HNO <sub>2</sub>	$4 \cdot 10^{-4}$	Уксусная	CH <sub>3</sub> COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Борная, орто-	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	$K_1$ $5,8 \cdot 10^{-10}$	Фосфорная, орто-	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$K_1$ $7,52 \cdot 10^{-3}$ $K_2$ $6,31 \cdot 10^{-9}$ $K_3$ $1,26 \cdot 10^{-12}$
		$K_2$ $1,8 \cdot 10^{-13}$			
		$K_3$ $1,6 \cdot 10^{-14}$			
Бромноватая	HBrO <sub>3</sub>	$2,0 \cdot 10^{-1}$	Хлорная	HClO <sub>4</sub>	$1 \cdot 10^8$
Бромоводородная	HBr	$1 \cdot 10^9$	Хлорноватая	HClO <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^3$
Иодоводородная	HI	$1 \cdot 10^{11}$	Хлорноватистая	HClO	$5,01 \cdot 10^{-8}$
Кремниевая, мета-	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	$K_1$ $2,2 \cdot 10^{-10}$	Хлороводородная	HCl	$1 \cdot 10^7$
		$K_2$ $1,6 \cdot 10^{-12}$	Хромовая	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$K_1$ $1,6 \cdot 10^{-1}$ $K_2$ $3,2 \cdot 10^{-7}$
Марганцовая	HMnO <sub>4</sub>	$2 \cdot 10^2$	Циановодородная	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$
Марганцовистая	H <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	$K_1$ $1 \cdot 10^{-1}$	Вода	H <sub>2</sub> O	$1,8 \cdot 10^{-16}$
		$K_2$ $7,1 \cdot 10^{-11}$			
Мышьяковая, орто-	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	$K_1$ $5,98 \cdot 10^{-3}$	Водорода пероксид	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$2,63 \cdot 10^{-12}$
		$K_2$ $1,05 \cdot 10^{-7}$	<b>О с н о в а н и я</b>		
		$K_3$ $3,89 \cdot 10^{-12}$	Гидроксид аммония	NH <sub>4</sub> OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Серная	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$K_1$ $1 \cdot 10^3$ $K_2$ $1,2 \cdot 10^{-2}$	Гидроксид свинца	Pb(OH) <sub>2</sub>	$K_1$ $9,6 \cdot 10^{-4}$ $K_2$ $3,0 \cdot 10^{-8}$
Сернистая	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$K_1$ $1,58 \cdot 10^{-2}$ $K_2$ $6,31 \cdot 10^{-8}$	Гидроксид цинка	Zn(OH) <sub>2</sub>	$K_1$ $5,0 \cdot 10^{-5}$ $K_2$ $1,5 \cdot 10^{-9}$
Сероводородная	H <sub>2</sub> S	$K_1$ $6,0 \cdot 10^{-8}$ $K_2$ $1 \cdot 10^{-14}$			

**СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 25<sup>0</sup> С**

Элемент	Электродный процесс	$E^0$
<b>Ag</b>	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	0,80
<b>Al</b>	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	-1,66
<b>Au</b>	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	1,50
	$\text{Au}^+ + \bar{e} = \text{Au}$	1,69
<b>Ba</b>	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ba}$	-2,90
<b>Bi</b>	$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Bi}$	0,21
<b>Ca</b>	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	-2,87
<b>Cd</b>	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	-0,40
<b>Co</b>	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	-0,28
<b>Cr</b>	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,74
<b>Cu</b>	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	0,34
	$\text{Cu}^+ + \bar{e} = \text{Cu}$	0,52
<b>Fe</b>	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	-0,44
	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Fe}$	-0,04
<b>H</b>	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	0,00
<b>Hg</b>	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$	0,85
<b>K</b>	$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	-2,92
<b>Li</b>	$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$	-3,04
<b>Mg</b>	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	-2,36
<b>Mn</b>	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,18
<b>Na</b>	$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	-2,71
<b>Ni</b>	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	-0,25
<b>Pb</b>	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	-0,13
<b>Pt</b>	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}$	1,19
<b>Sn</b>	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	-0,14
<b>Zn</b>	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,76

**СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ  $\Delta H^0_{298}$ , ЭНТРОПИИ  $S^0_{298}$ ,  
ЭНЕРГИИ ГИББСА  $\Delta G^0_{298}$  НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ 298 К (25° С)**

Вещество	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$S^0_{298}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль
Ag (к)	0	42,6	0
AgNO <sub>3</sub> (к)	-124,5	140,9	-33,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1676,0	50,9	-1582,0
C (графит)	0	5,7	0
CH <sub>4</sub> (г)	-74,9	186,2	-50,8
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	226,8	200,8	209,2
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г)	-124,7	310,0	-217,1
CO (г)	-110,5	197,5	-137,1
CO <sub>2</sub> (г)	-393,5	213,7	-394,4
CaCO <sub>3</sub> (к)	-1207,0	88,7	-1127,7
CaO (к)	-635,5	39,7	-604,2
Ca(OH) <sub>2</sub> (к)	-986,6	76,1	-896,8
Cl <sub>2</sub> (г)	0	222,9	0
CS <sub>2</sub> (ж)	88,7	151,0	64,4
CuCl <sub>2</sub> (к)	-215,6	108,1	-171,4
CuO (к)	-162,0	42,6	-129,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-822,2	87,4	-740,3
H <sub>2</sub> (г)	0	130,5	0
HCl (г)	-92,3	186,8	-95,2
HF (г)	-270,7	178,7	-272,8
HI (г)	26,6	206,5	1,8
H <sub>2</sub> O (г)	241,8	188,7	-228,6
H <sub>2</sub> O (ж)	-285,8	70,1	-237,3
HNO <sub>3</sub> (ж)	-174,1	156,6	-80,8
H <sub>2</sub> S (г)	-21,0	205,7	-33,8
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (р)	-635,5	-29,3	-485,2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж)	-814,2	156,9	-690,3
N <sub>2</sub> (г)	0	191,5	0
NH <sub>3</sub> (г)	-46,2	192,6	-16,7
NO (г)	90,3	210,6	86,6
NO <sub>2</sub> (г)	33,5	240,2	51,5
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (г)	9,6	303,8	98,4
O <sub>2</sub> (г)	0	205,0	0
P (к)	0	41,1	0
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-820,0	173,5	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к)	-1492	114,5	-1348,8
PCl <sub>3</sub> (г)	-287,0	311,7	-260,5
PCl <sub>5</sub> (г)	-366,0	364,5	-305,4
S (к)	0	31,9	0
SO <sub>2</sub> (г)	-296,9	248,1	-300,2
SO <sub>3</sub> (г)	-395,8	256,7	-371,2
ZnO (к)	-350,6	43,6	-320,7
ZnS (к)	-205,4	57,7	-200,7

Учебное издание

Евгения Романовна **Андрсюк**  
Ирина Владимировна **Лавникова**  
Светлана Авахановна **Орлова**  
Олег Олегович **Тужиков**

**РУКОВОДСТВО К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ  
ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

*Учебное пособие*

Выпускающий редактор *В. В. Свистачева*

Темплан 2019 г. (учебники и учебные пособия). Поз. № 58.  
Подписано в печать 17.12.2019 г. Формат 60×84 1/16. Бумага газетная.  
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 6,97. Уч.-изд. л. 5,57.  
Тираж 250 экз. Заказ .

Волгоградский государственный технический университет  
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолгГТУ  
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 7.