

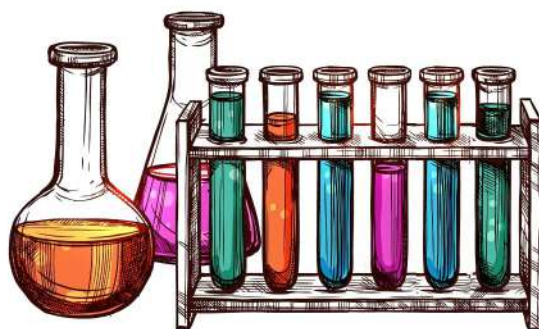
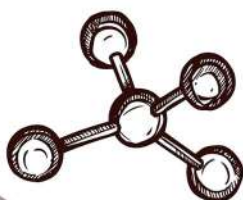
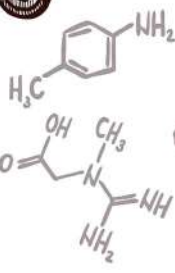


КАЗАНСКИЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

Н. Ш. Мифтахова, Т. П. Петрова

# ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

*Издание 2-е, испр. и доп.*



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

Н. Ш. Мифтахова, Т. П. Петрова

# ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

*Издание 2-е, испр. и доп.*

Учебное пособие

*Рекомендовано федеральным учебно-методическим объединением по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки 18.00.00 «Химические технологии» в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология»*

Казань  
Издательство КНИТУ  
2019

УДК 546(075)  
ББК Г1я7  
М68

*Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Казанского национального исследовательского технологического университета*

*Рецензенты:*

*зав. кафедрой неорганической химии К(П)ФУ, д-р хим. наук,  
профессор Р. Р. Амиров  
зав. кафедрой общей химии и экологии КНИТУ–КАИ им. А. Н. Туполева,  
д-р хим. наук, профессор Ю. А. Тунакова*

**Мифтахова Н. Ш.**

**М68** Общая и неорганическая химия. Теория и практика : учебное пособие / Н. Ш. Мифтахова, Т. П. Петрова; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. –2-е изд., испр. и доп. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2019. – 336 с.

ISBN 978-5-7882-2651-4

Содержит материал по общей и неорганической химии, примеры решения заданий, вопросы и задания для самостоятельной работы студентов.

Предназначено для обучения по химико-технологическим направлениям подготовки и специальностям.

Подготовлено на кафедре неорганической химии.

**УДК 546(075)  
ББК Г1я7**

ISBN 978-5-7882-2651-4

© Мифтахова Н. Ш., Петрова Т. П., 2019

© Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, 2019

## ВВЕДЕНИЕ

Настоящее пособие содержит учебный материал по общей и неорганической химии – одного из разделов фундаментальных химических дисциплин, изучаемых в высших учебных заведениях химико-технологического профиля, и нацелено на поэтапное освоение студентами химической дисциплины, заключающееся в ознакомлении с основными понятиями, раскрытии их содержания и активном использовании в соответствующей практической работе, а также на контроль знаний студентов в процессе самостоятельного выполнения заданий.

Издание состоит из семи глав, системно освещающих такие разделы, как строение атома, химическая связь, агрегатное состояние веществ, термодинамика химических процессов, химическое равновесие, реакции, протекающие без изменения и с изменением степеней окисления элементов. Этот блок учебного материала является основой для дальнейшего изучения свойств химических элементов и их соединений в дополнительных главах неорганической химии.

Каждая глава содержит теоретическую и практическую части, а также раздел с вопросами и заданиями для самостоятельной работы студентов. Теоретическая часть начинается с перечисления важнейших научных понятий, которые должны быть усвоены при изучении соответствующего материала. В главах теоретический материал излагается кратко, с определением вводимых понятий и наглядным представлением таблиц и рисунков иллюстративного характера.

Особое внимание в пособии уделяется практической части в конце каждой главы. Практические работы содержат образцы решенных примеров, в которых показан алгоритм действий при рассмотрении вопросов по строению атома, молекулы, природе химической связи, алгоритм проведения термодинамических расчетов, расчетов по химическому равновесию, показана последовательность расчетов при приготовлении растворов с различным выражением концентрации растворенного вещества и при определении коллигативных свойств растворов, а также изложен порядок

составления уравнений реакций, протекающих без изменения (гидролиз) и с изменением степеней окисления элементов (окислительно-восстановительные реакции) и т. д. В решенных примерах отражены изучаемые понятия и раскрыто их содержание. Практические работы способствуют активному использованию студентами полученных теоретических знаний в процессе самостоятельного решения заданий.

Каждая глава пособия включает контрольные вопросы и задания, а также задачи с ответами решений в разделах по самостоятельной работе.

В приложении содержатся справочные таблицы (включая короткопериодный и длиннопериодный варианты таблицы Д. И. Менделеева), сведения из которых необходимы для формулирования ответов на контрольные вопросы, решения примеров и задач.

В пособии используются единицы физических величин в соответствии с Международной системой единиц (СИ) и номенклатура химических соединений в соответствии с Международной системой IUPAC (ИЮПАК).

Учебное пособие составлено на основе многолетнего опыта работы кафедры неорганической химии Казанского национального исследовательского технологического университета и методических разработок ее ведущих преподавателей и соответствует требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Учебное пособие «Общая и неорганическая химия. Теория и практика» предназначено для студентов 1 курса, изучающих химию в технологических университетах и вузах.

Е. Е. Стародубец подготовлены рисунки к данному пособию и написаны разделы «Дисперсные системы», «Коллигативные свойства растворов».

## Глава 1

# СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

### Важнейшие понятия

✓ Ядерная модель атома, электронная оболочка, протоны, нейтроны, электроны. Атомный (порядковый) номер элемента, массовое число, изотопы.

✓ Квантование энергии, корпускулярно-волновой дуализм, принцип неопределенности В. Гейзенберга, волновая функция, атомная орбиталь.

✓ Квантовые числа ( $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ ), главное квантовое число, орбитальное квантовое число, магнитное квантовое число, магнитное спиновое квантовое число. Основное состояние атома.

✓ Электронная конфигурация (формула) атома, энергетическая диаграмма (схема). Принцип наименьшей энергии, правило В. М. Клечковского, принцип Паули, правило Хунда.

✓ Периодический закон Д. И. Менделеева, структура Периодической системы,  $s$ -элементы,  $p$ -элементы,  $d$ -элементы,  $f$ -элементы. Периоды и семейства элементов, группы и подгруппы (главные, побочные) элементов, валентные электроны.

✓ Периодичность свойств, орбитальные радиусы атомов, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, лантаноидное сжатие.

### 1.1. ЯДЕРНАЯ МОДЕЛЬ АТОМА. ЭЛЕКТРОННАЯ ОБОЛОЧКА АТОМА

*Атом* любого химического элемента состоит из положительно заряженного *ядра* и отрицательно заряженной *электронной оболочки*. Линейный размер атома – порядка  $10^{-10}$  м, ядра –  $10^{-15}$  м.

*Атомное ядро* химического элемента содержит положительно заряженные частицы – *протоны* ( $p$ ) и незаряженные частицы – *нейтроны* ( $n$ ). Числу протонов  $N(p)$  соответствует атомный (порядковый) номер  $Z$  химического элемента в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Число нейтронов  $N(n)$  в ядре:

$$N(n) = A - N(p),$$

где  $N(p)$  – число протонов в ядре;  $A$  – массовое число химического элемента.

Символ химического элемента  ${}^A_Z\text{Э}$  отражает название, атомный номер  $Z$  и массовое число  $A$  элемента.

*Атом – электронейтральная частица, поскольку число электронов  $N(e)$  равно числу протонов  $N(p)$ :*

$$N(e) = N(p).$$

Атомы одного и того же элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но разное массовое число, называют *изотопами*. Например, атом водорода имеет три изотопа:

$${}^1_1\text{H}(1p), {}^2_1\text{H}(1p, 1n), {}^3_1\text{H}(1p, 2n).$$

Основные характеристики микрочастиц (протона, нейтрона, электрона), образующих атом, приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Сведения о некоторых микрочастицах

Физические параметры микрочастиц	Протон ( $p$ )	Электрон ( $e$ )	Нейтрон ( $n$ )
Заряд, Кл	$1,602 \cdot 10^{-19}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$	0
Относительный заряд	+1	-1	0
Масса покоя, кг	$1,673 \cdot 10^{-27}$	$9,109 \cdot 10^{-31}$	$1,675 \cdot 10^{-27}$
Относительная масса, а.е.м.	1	1/1840	1

## 1.2. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Современная теория строения атома основана на представлениях квантовой механики о квантовании энергии, двойственной природе микрообъектов (корпускулярно-волновом дуализме) и вероятностном подходе к описанию микрообъектов.

**Квантование энергии.** В 1900 году немецкий физик Макс Планк предположил, что энергия поглощается или испускается веществом порциями, зависящими от длины волны или частоты излучения.

Величина наименьшей порции энергии (квант энергии) связана с частотой электромагнитного излучения соотношением

$$E = h\nu,$$

где  $h$  – постоянная Планка ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с);  $\nu = c/\lambda$  – частота,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\lambda$  – длина волны излучения, нм;  $c$  – скорость света в вакууме ( $3,0 \cdot 10^8$  м/с).

**Корпускулярно-волновой дуализм.** В 1924 году французский физик Луи де Бройль высказал идею, что любые частицы вещества при движении проявляют волновые свойства. Единство корпускулярной и волновой природы выражается соотношением

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

где  $m$  и  $v$  – соответственно масса и скорость частицы;  $\lambda$  – длина волны;  $h$  – постоянная Планка. Предположение Луи де Бройля позже было подтверждено экспериментально обнаружением дифракции электронов.

**Принцип неопределенности В. Гейзенберга.** В 1927 году немецким физиком Вернером Гейзенбергом был сформулирован принцип неопределенности, согласно которому невозможно одновременно с одинаковой точностью определить координату микрочастицы и ее импульс. Математически принцип неопределенности выражается соотношением

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar,$$

где  $\Delta x$  – неопределенность координаты;  $\Delta p_x$  – неопределенность проекции импульса на ось  $x$ ;  $\hbar = h/2\pi$  – приведенная постоянная Планка.

Из двойственной природы электрона и принципа неопределенности следует, что *движение в микромире не связано с определенной траекторией.*

Волновые свойства электрона описывают, используя *волновую функцию*  $\psi$  (пси). Вероятность нахождения электрона в данной точке пространства определяют из квадрата волновой функции  $\psi^2$ . Величина  $\psi^2 dV$  представляет собой вероятность нахождения электрона в элементе объема  $dV$ .

Область пространства вокруг ядра, в которой наиболее вероятно пребывание электрона, называют *атомной орбиталью* (АО).



### 1.3. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

В квантовой механике каждая атомная орбиталь характеризуется тремя квантовыми числами:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ .

Главное квантовое число  $n$  принимает целочисленные значения:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$$

и характеризует энергию электрона данного уровня  $n$ , размер атомной орбитали уровня  $n$  (чем больше значение  $n$ , тем больше размер орбитали). Кроме того, главное квантовое число определяет номер энергетического уровня, а также число подуровней ( $n$ ), совпадающее с номером энергетического уровня  $n$ .

Для атома водорода энергию электрона при различных значениях  $n$  рассчитывают по уравнению

$$E = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2}\right) = -k \left(\frac{1}{n^2}\right),$$

где  $m$  – масса электрона;  $e$  – заряд электрона;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная;  $h$  – постоянная Планка;  $n$  – главное квантовое число;  $k$  – постоянная. Для 1 моль электронов с учетом постоянной Авогадро ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>) значение  $k = 1312$  кДж/моль. Постоянная  $k$  принимает также следующие значения:  $k = 13,6$  эВ;  $k = 2,18 \cdot 10^{-18}$  Дж. Отрицательный знак энергии электрона означает устойчивость его состояния. Более отрицательному значению энергии отвечает более устойчивое состояние электрона. Минимальной энергией обладает электрон в состоянии  $n = 1$ , которое является наиболее устойчивым и называется *основным состоянием*. *Возбужденному состоянию* соответствуют значения  $n = 2, 3, 4, \dots$ .

Орбитальное квантовое число  $l$  принимает целые положительные значения в интервале от 0 до  $(n - 1)$ :

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$$

и характеризует форму орбитали и энергию подуровня. Для орбитального квантового числа используют буквенные обозначения:

Орбитальное квантовое число $l$ .....	0	1	2	3	4	5
Обозначение.....	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	$h$

Первые четыре обозначения связаны с названием спектральных линий в атомах. Буквы  $s, p, d, f$  – первые буквы английских слов sharp (резкий), principal (главный), diffuse (диффузный), fundamental

(основной). Остальные обозначения указываются в алфавитном порядке.

Каждому значению главного квантового числа  $n$  соответствует  $n$  значений числа  $l$ . При  $n = 1$  орбитальное квантовое число  $l$  принимает одно значение ( $l = 0$ ), и на первом энергетическом уровне возможен один вид орбитали –  $s$  ( $s$ -подуровень). При  $n = 2$  орбитальное квантовое число принимает два значения ( $l = 0, 1$ ), и на втором энергетическом уровне возможны два вида орбиталей –  $s$  и  $p$  (два подуровня:  $s$ - и  $p$ -). При  $n = 3$  орбитальное квантовое число принимает три значения ( $l = 0, 1, 2$ ), и на третьем энергетическом уровне возможны три вида орбиталей –  $s$ ,  $p$ ,  $d$  (три подуровня:  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -) и т. д. Каждой орбитали соответствует определенная форма:  $s$ -орбитали – сфера,  $p$ -орбитали – гантель,  $d$ - и  $f$ -орбитали – более сложная форма (рис. 1.1).

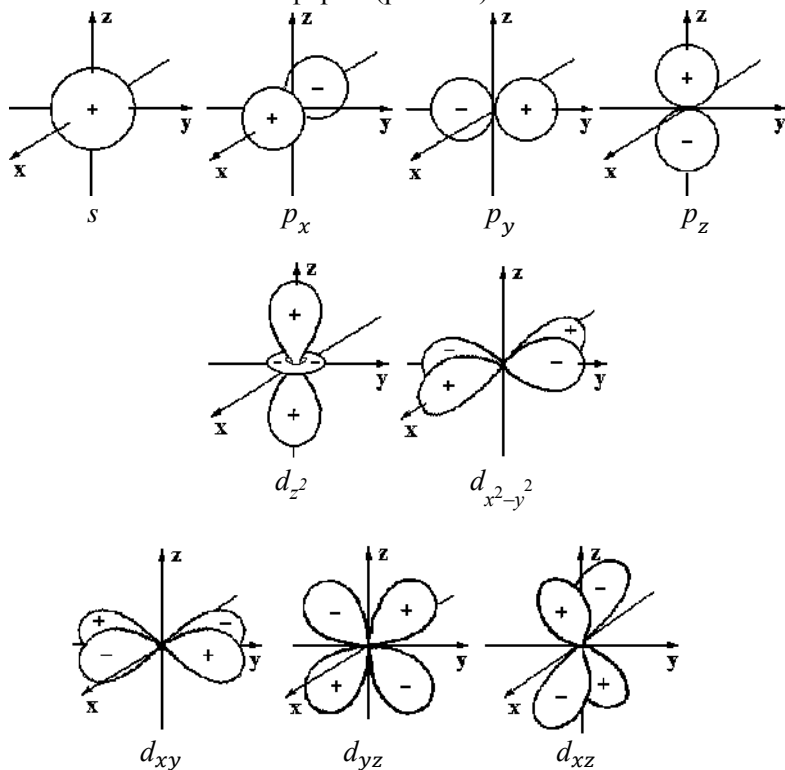


Рис. 1.1. Графическое изображение атомных орбиталей (со знаками волновых функций) и их обозначения

В обозначении орбитали указывают номер энергетического уровня (1, 2, 3, 4 и т. д.) и буквенное обозначение подуровня ( $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ - и т. д.). Таким образом, запись  $2s$  следует понимать как обозначение состояния электрона, характеризующегося  $n=2$  и  $l=0$ , а запись  $3d$  – как обозначение состояния электрона, характеризующегося  $n=3$  и  $l=2$ .

Магнитное квантовое число  $m_l$  характеризует пространственную ориентацию орбиталей относительно атомного ядра. Нижний индекс у магнитного квантового числа  $m_l$  подчеркивает его зависимость от  $l$ . Магнитное квантовое число принимает целочисленные значения между  $+l$  и  $-l$ , включая ноль. Каждому конкретному значению орбитального квантового числа  $l$  отвечают  $(2l+1)$  значений магнитного квантового числа  $m_l$ . Другими словами, каждому подуровню с определенным значением  $l$  соответствуют  $(2l+1)$  орбиталей с одинаковой энергией (табл. 1.2).

Таблица 1.2

**Зависимость числа значений магнитного квантового числа  
от орбитального квантового числа**

Значение $l$	Значения $m_l$	Число значений $m_l$	Число орбиталей на подуровнях
$l = 0$	$m_l = 0$	одно значение $m_l$	$s$ -подуровень состоит из одной $s$ -орбитали
$l = 1$	$m_l = +1, 0, -1$	три значения $m_l$	$p$ -подуровень состоит из трех $p$ -орбиталей
$l = 2$	$m_l = +2, +1, 0, -1, -2$	пять значений $m_l$	$d$ -подуровень состоит из пяти $d$ -орбиталей
$l = 3$	$m_l = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$	семь значений $m_l$	$f$ -подуровень состоит из семи $f$ -орбиталей

Орбитали с одинаковой энергией называют *вырожденными*. В соответствии с этой терминологией  $s$ -орбиталь – однократно вырожденная,  $p$ -орбиталь – трехкратно вырожденная,  $d$ -орбиталь – пятикратно вырожденная.

Существует четвертое квантовое число, связанное с самим электроном. Это *магнитное спиновое квантовое число*  $m_s$ . Оно характеризует спин электрона, который обусловлен наличием у электрона собственного момента импульса, следовательно, и магнитного момента. Магнитное спиновое квантовое число  $m_s$  принимает два значения:  $m_s = \pm 1/2$ .

Таким образом, *атомная орбиталь определяется тремя квантовыми числами:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ; состояние электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ .*

#### 1.4. ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Электронную структуру атомов изображают с помощью электронной конфигурации (электронной формулы) и графически.

*Электронная конфигурация атома* – это запись распределения электронов в виде формулы с использованием двух квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и указанием числа электронов на каждой орбитали в виде степени. Электронная конфигурация атома с наименьшей энергией электронов соответствует *основному состоянию* атома, остальные конфигурации отражают его *возбужденное состояние*. Например, для основного состояния атома бора  ${}_5\text{B}$  электронная формула –  $1s^2 2s^2 2p^1$ , для возбужденного состояния –  $1s^2 2s^1 2p^2$ .

*Графический способ изображения распределения электронов* – это построение энергетической диаграммы (схемы) АО. На диаграмме орбиталь обозначается горизонтальной чертой. Число орбиталей с одинаковой энергией определяется числом возможных значений  $m_l$ . Электрон обозначается стрелкой: стрелка направлена вверх при  $m_s = 1/2$ , стрелка направлена вниз при  $m_s = -1/2$ .

Распределение электронов по орбиталям атома в основном состоянии проводят в соответствии с принципом наименьшей энергии, принципом Паули, правилом Хунда.

*Принцип наименьшей энергии:* в многоэлектронном атоме электроны заполняют орбитали в порядке увеличения их энергии. Энергия атомных орбиталей увеличивается в следующем порядке:

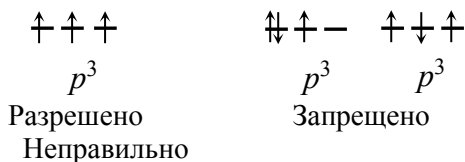
$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p < 7s \approx 6d \approx 5f$  и т. д.

Эта последовательность в расположении орбиталей по энергии соответствует *правилу В. М. Клечковского*: заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел ( $n + l$ ), а при равной сумме ( $n + l$ ) – в порядке увеличения главного квантового числа  $n$ . Для некоторых  $d$ - и  $f$ -элементов наблюдается отклонение от этого правила, например  $\text{Cr } 3d^5 4s^1$  (вместо  $3d^4 4s^2$ ),  $\text{Cu } 3d^{10} 4s^1$  (вместо  $3d^9 4s^2$ ),  $\text{Mo}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ . Этот эффект называют «провалом» электрона, и он связан с высокой устойчивостью наполовину и полностью заполненных  $d$ -подуровней.

*Принцип Паули*: в атоме не может быть двух электронов, имеющих одинаковый набор четырех квантовых чисел. Согласно этому положению два электрона с одинаковыми значениями квантовых чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  должны иметь разные значения  $m_s$ . Следовательно, *только два электрона могут занимать одну и ту же орбиталь*. Эти электроны различаются магнитным спиновым квантовым числом. Следовательно, на  $s$ -подуровне может быть не более двух электронов; на  $p$ -подуровне – не более шести, на  $d$ -подуровне – не более десяти, на  $f$ -подуровне – не более четырнадцати электронов. Общее число орбиталей на энергетическом уровне со значением главного квантового числа  $n$  равно  $n^2$ . Максимальное число электронов  $N$  на энергетическом уровне  $n$  (емкость энергетического уровня) определяется формулой

$$N = 2n^2.$$

*Правило Хунда*: в основном состоянии атома суммарное магнитное спиновое квантовое число данного подуровня должно быть максимальным. Следовательно, орбитали одного подуровня заполняются сначала по одному, затем по второму электрону с противоположными спинами. Неспаренные электроны на вырожденных орбиталях имеют параллельные спины:



## 1.5. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И СТРУКТУРА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Периодический закон, открытый Д. И. Менделеевым в 1869 году, – один из фундаментальных законов естествознания. Первоначально закон был сформулирован автором следующим образом: «Свойства простых тел, также формы и свойства соединений находятся в периодической зависимости от величины атомных весов». Современная формулировка выражается так: *свойства простых веществ, а также свойства и формы соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов*. Графическим выражением периодического закона Д. И. Менделеева является таблица Периодической системы элементов.

Химические элементы по структуре атомов подразделяются на естественные совокупности, что отражено в Периодической системе в виде горизонтальных рядов – периодов и вертикальных рядов – групп. Известны различные варианты изображения Периодической системы. Наиболее распространены два варианта таблицы – короткопериодный (табл. П.17) и длиннопериодный (табл. П.18, П.19). Длиннопериодный вариант таблицы, содержащий 18 групп, был рекомендован в 1984 году и утвержден в 1989 году Международным союзом по теоретической и прикладной химии ИЮПАК (IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry).

Все элементы таблицы Д. И. Менделеева делятся на *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементы. *s*-Элементами называют элементы, в атомах которых последней заполняется *s*-орбиталь, *p*-элементами – элементы, в атомах которых последними заполняются *p*-орбитали, *d*-элементами – элементы, в атомах которых последними заполняются *d*-орбитали.

**Периоды и семейства элементов.** *Периодом* называется последовательный ряд элементов, в атомах которых заполняется одинаковое число энергетических уровней. Номер периода в Периодической системе указывается арабской цифрой и соответствует числу энергетических уровней атома данного элемента. Каждый период начинается с *s*-элемента и заканчивается *p*-элементом, за исключением первого, который содержит два *s*-элемента. Большие периоды наряду с *s*- и *p*-элементами содержат *семейства d*- и *f*-элементов.

Периоды делят на малые (1 – 3) и большие (4 – 7). Порядок формирования электронных оболочек атомов можно проследить по Периодической таблице. Первый период состоит из двух элементов: водорода ( ${}_1\text{H } 1s^1$ ) и гелия ( ${}_2\text{He } 1s^2$ ), в атомах которых заполняется единственная  $s$ -орбиталь. У элементов второго периода по мере роста заряда ядра атома последовательно заполняются  $2s$ - и  $2p$ -орбитали. В соответствии с емкостью энергетического уровня второй период содержит восемь элементов.

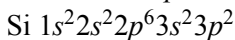
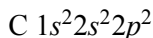
Элементы третьего периода имеют сходное строение с элементами второго периода, отличие состоит в наличии незаполненного  $3d$ -подуровня. *3d-Подуровень заполняется у элементов четвертого периода после заполнения 4s-орбитали.* Четвертый и пятый периоды содержат по 18 элементов каждый.

$4f$ -Подуровень заполняется у элементов шестого периода. У следующих за лантаном ( $5d^1$ ) четырнадцати  $f$ -элементов (Ce – Lu) энергетически более выгодно  $4f$ -состояние по сравнению с  $5d$ -состоянием. После  $f$ -элемента лютеция заполняются  $5d$ -орбитали (Hf – Hg) и  $6p$ -орбитали в ряду элементов таллий – радон. Шестой период содержит тридцать два элемента. У элементов седьмого периода порядок заполнения орбиталей повторяется.

**Группы и подгруппы.** Короткопериодный вариант Периодической системы содержит 8 групп (обозначаются римской цифрой). *Группы* объединяют элементы с одинаковым числом валентных электронов, которые участвуют в образовании химической связи. Валентные электроны определяют химические свойства элемента. Число валентных электронов у атомов  $s$ -,  $p$ -, а также  $d$ -элементов III – VII групп равно номеру группы. *У атомов s-элементов валентными являются s-электроны внешнего уровня, у атомов p-элементов валентные – s- и p-электроны внешнего уровня, у атомов d-элементов – d-электроны предвнешнего уровня и s-электроны внешнего уровня.*

Группы делят на подгруппы. *Главные* подгруппы составляют  $s$ - и  $p$ -элементы, *побочные* –  $d$ -элементы. Семейства  $f$ -элементов составляют вторую побочную подгруппу третьей группы. Кроме того, элементы малых периодов выделяют в подгруппу *типических* (или *характеристических*) элементов. Например, IV группа Периодической системы состоит из следующих подгрупп:

Типические элементы:



Главная подгруппа.

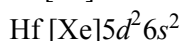
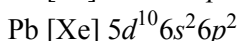
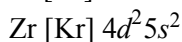
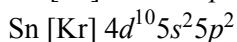
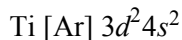
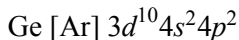
Побочная подгруппа.

*p*-Элементы

*d*-Элементы

подгруппы германия:

подгруппы титана:



Таким образом, по мере роста заряда ядра происходит закономерная периодическая повторяемость сходных валентных электронных конфигураций и, как следствие, повторяемость свойств химических элементов.

## 1.6. ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ АТОМОВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Свойства атомов элементов, определяемые их электронным строением, закономерно изменяются по периодам и группам. К таким свойствам относятся атомные и ионные радиусы, энергии ионизации и сродство к электрону, электроотрицательность.

### 1.6.1. АТОМНЫЕ РАДИУСЫ

С точки зрения квантовой механики электронная оболочка не имеет строго определенных границ. Поэтому определить абсолютные значения радиусов атомов и ионов невозможно. Различают орбитальный, атомный (ковалентный, металлический), вандерваальсов и ионный радиусы. За *орбитальный радиус*  $r_{\text{орб}}$  свободного атома принимают теоретически рассчитанное расстояние от ядра до положения главного максимума плотности внешних электронных облаков. На рис. 1.2 представлена зависимость орбитальных радиусов



атомов от атомного номера  $Z$  элемента. По периоду радиус атома в общем уменьшается, так как при одинаковом числе энергетических уровней с увеличением заряда ядра притяжение электронов к ядру возрастает, что приводит к сжатию электронных оболочек. Наибольшим радиусом обладает атом  $s$ -элемента I группы, а наименьшим – атом  $p$ -элемента VIII группы.

В подгруппах Периодической системы радиусы атомов в целом увеличиваются из-за роста числа энергетических уровней. При этом в подгруппах  $s$ - и  $p$ -элементов рост орбитальных радиусов происходит в большей мере по сравнению с подгруппами  $d$ -элементов. Радиусы атомов  $d$ -элементов 5-го и 6-го периодов оказываются примерно одинаковыми, что объясняется  $f$ -сжатием (*лантаноидное сжатие*). Оно возникает благодаря появлению 14 электронов на  $4f$ -подуровне у атомов  $f$ -элементов (лантаноиды) 6-го периода, которые сжимают электронную оболочку, и это сжатие компенсирует увеличение радиуса атома за счет возрастания числа энергетических уровней.

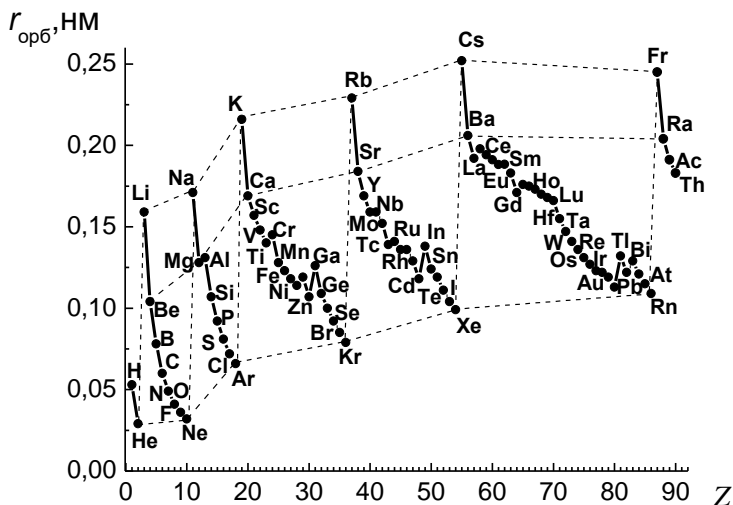
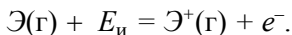


Рис. 1.2. Зависимость орбитальных радиусов атомов от атомного номера  $Z$  элемента

## 1.6.2. ЭНЕРГИЯ ИОНИЗАЦИИ И СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ

Энергетические характеристики атома, такие как энергия ионизации  $E_{и}$ , сродство к электрону  $\Delta H_{ср.эл}^0$ , в значительной степени зависят от его электронной конфигурации и определяют химические свойства атома.

Энергией ионизации  $E_{и}$  называется энергия, которую необходимо затратить для удаления электрона из атома, находящегося в основном состоянии:



Энергия ионизации измеряется в кДж/моль или в электронвольтах (эВ). Для многоэлектронных атомов энергия ионизации  $E_{и1}$ ,  $E_{и2}$ ,  $E_{и3}$  соответствует отрыву первого, второго, третьего и т. д. электронов. Очевидно, что  $E_{и1} < E_{и2}$ ,  $E_{и2} < E_{и3}$  и т. д., так как увеличение числа оторванных электронов приводит к возрастанию положительного заряда иона.

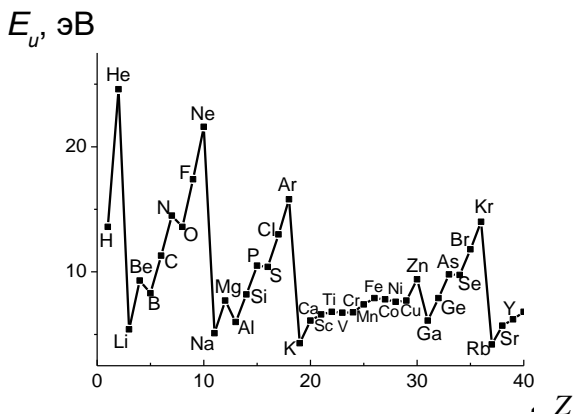


Рис. 1.3. Зависимость первой энергии ионизации атомов от атомного номера  $Z$  элемента

Как видно из рис. 1.3, зависимость энергии ионизации от заряда ядра носит периодический характер. С ростом атомного номера элемента энергия ионизации по периоду возрастает. Наименьшей энергией ионизации обладают атомы  $s$ -элементов I группы (Li, Na, K, Rb, Cs),

наибольшей – атомы  $s$ - и  $p$ -элементов VIII группы (He, Ne, Ar и т. д.). Это связано с увеличением заряда ядра и уменьшением радиуса атома. Однако эта зависимость носит немонотонный характер. На кривой имеются внутренние максимумы и минимумы. Внутренние максимумы на кривой соответствуют атомам элементов, у которых внешний подуровень либо завершен (Be  $2s^2$ ), либо заполнен наполовину (N  $2s^2 2p^3$ ), что свидетельствует о повышенной устойчивости подобных конфигураций. Следующие за ними минимумы отвечают появлению электрона на новом, более далеком от ядра  $p$ -подуровне: в атоме бора (B  $2s^2 2p^1$ ) электрон на  $2p$ -подуровне экранируется от воздействия ядра внутренними завершенными слоями, у атома кислорода (O  $2s^2 2p^4$ ) происходит взаимное отталкивание электронов, находящихся на одной и той же  $p$ -орбитали.

В группе для атомов  $s$ - и  $p$ -элементов с ростом атомного номера значения первой энергии ионизации уменьшаются (рис. 1.4а). Это обусловлено увеличением числа электронных слоев. Для атомов  $d$ -элементов значения  $E_{и1}$  в группе в общем увеличиваются (рис. 1.4б).

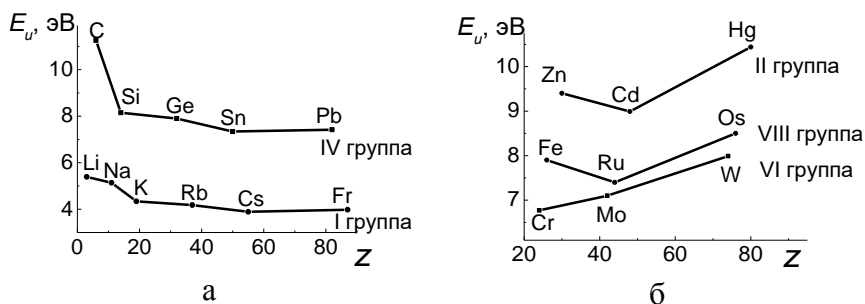
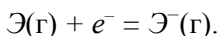


Рис. 1.4. Зависимость первой энергии ионизации в группах:  
а – атомов  $s$ - и  $p$ -элементов; б – атомов  $d$ -элементов

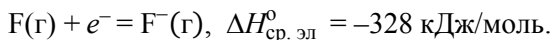
Это можно объяснить эффектом проникновения электронов к ядру. Так, у  $d$ -элементов 4-го периода внешние  $4s$ -электроны проникают под «экран»  $3d$ -электронов, тогда как у элементов 6-го периода внешние  $6s$ -электроны проникают под двойной «экран»  $5d$ - и  $4f$ -электронов. Поэтому у  $d$ -элементов 6-го периода внешние  $s$ -электроны связаны с ядром более прочно, а следовательно, энергия ионизации атомов больше, чем у  $d$ -элементов 4-го периода.

*Уменьшение энергии ионизации атома приводит к усилению его восстановительной способности и, как следствие, к возрастанию металлических признаков элемента. При увеличении энергии ионизации атома восстановительная способность элемента ослабевает и возрастают его неметаллические признаки.*

Сродство к электрону  $\Delta H_{\text{ср. эл}}^{\circ}$  – энергетический эффект присоединения электрона к атому с превращением его в отрицательно заряженный ион:



Присоединение электрона к атому может быть как эндотермическим ( $\Delta H_{\text{ср. эл}}^{\circ} > 0$ ), так и экзотермическим ( $\Delta H_{\text{ср. эл}}^{\circ} < 0$ ) процессом. В целом по периоду слева направо сродство к электрону принимает все большие отрицательные значения, что соответствует увеличению способности атома притягивать электрон (табл. 1.3). Большим сродством к электрону обладают атомы  $p$ -элементов VII группы, для которых присоединение электрона сопровождается наибольшим выделением энергии. Например, для атома фтора сродство к электрону составляет



Меньшее сродство к электрону проявляют атомы с устойчивой электронной конфигурацией, например He, Be, N и др. Для них процесс присоединения электрона связан с поглощением энергии, т. е.  $\Delta H_{\text{ср. эл}}^{\circ} > 0$ . В табл. 1.3 приведены значения  $\Delta H_{\text{ср. эл}}^{\circ}$  некоторых атомов.

Таблица 1.3

Значения  $\Delta H_{\text{ср. эл}}^0$  (кДж/моль) присоединения электрона к атому

		Группа							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Период	1	H -72,8							He 21,2
	2	Li -59,6	Be 18	B -27	C -121,9	N 7	O -141	F -328	Ne 29*
	3	Na -52,9	Mg 21	Al -44	Si -133,6	P -72	S -200,4	Cl -349	Ar 35*
	4	K -48,4	Ca 28,9	Ga -30	Ge -116	As -78	Se -195	Br -324,7	Kr 39*
	5	Rb -46,9	Sr 28,9	In -30	Sn -116	Sb -101	Te -190,2	I -295	Xe 41*

\* Расчетные значения [6. С. 732].

### 1.6.3. ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

Для оценки способности атома оттягивать на себя электронную плотность (по сравнению с атомами других элементов в соединении) Лайнус Полинг ввел понятие *электроотрицательности*  $\chi$  (табл. 1.4). Электроотрицательность атома фтора Л. Полинг принял равной 4,0; электроотрицательность атома водорода – 2,1; электроотрицательность атома лития – 1,0. Относительно этих величин он оценил электроотрицательности (ЭО) атомов других элементов.

В табл. 1.4 приведены значения ЭО атомов элементов главных подгрупп. В периодах наблюдается увеличение ЭО, а в подгруппах – ее уменьшение. Пользуясь значениями ЭО, можно оценить степени окисления атомов элементов в бинарном соединении. Отрицательная степень окисления приписывается атому того элемента, электроотрицательность которого выше. Например, в соответствии со значениями ЭО степень окисления водорода в  $\text{BH}_3$  равна -1, а в  $\text{NH}_3$  равна +1.

Таблица 1.4

Электроотрицательность атомов  $\chi$  (по Полингу)

		Группа							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Период	1	H 2,1							He
	2	Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne
	3	Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar
	4	K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr
	5	Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe
	6	Cs 0,7	Ba 0,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	Rn

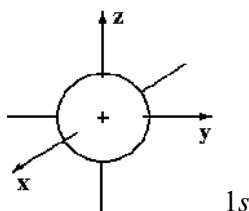
## ПРАКТИКА К ГЛАВЕ 1

### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ К РАЗДЕЛУ 1.3

#### ЯДЕРНАЯ МОДЕЛЬ АТОМА. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОНА В АТОМЕ

**Пример 1.** Изобразите форму орбитали, характеризующейся квантовыми числами  $n = 1$ ,  $l = 0$ ,  $m_l = 0$ . Приведите ее обозначение.

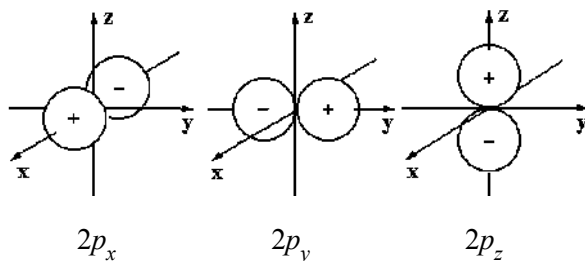
**Решение.** Квантовые числа  $l = 0$ ,  $m_l = 0$  характеризуют  $s$ -орбиталь, которая имеет форму сферы:



Главное квантовое число  $n = 1$ , следовательно,  $s$ -орбиталь относится к первому энергетическому уровню и обозначается  $1s$ .

**Пример 2.** Изобразите форму орбиталей, характеризующихся квантовыми числами  $n = 2$ ,  $l = 1$ ,  $m_l = 0, \pm 1$ . Приведите обозначения орбиталей.

**Решение.** Квантовые числа  $n = 2$ ,  $l = 1$ ,  $m_l = 0, \pm 1$  характеризуют  $p$ -орбитали, которые относятся ко второму энергетическому уровню, имеют форму гантели и обозначаются  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ :



**Пример 3.** Охарактеризуйте набором квантовых чисел  $3d$ -атомные орбитали.

**Решение.** Запись  $3d$  означает, что главное квантовое число  $n = 3$  и это –  $d$ -орбитали третьего энергетического уровня, для которых орбитальное квантовое число  $l = 2$ , магнитное квантовое число принимает пять значений  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$ .

**Пример 4.** Рассчитайте энергию второго энергетического уровня атома водорода в разных размерностях.

**Решение.** Энергию электрона атома водорода при различных значениях  $n$  рассчитывают по уравнению

$$E = -k \left( \frac{1}{n^2} \right).$$

Главное квантовое число второго энергетического уровня  $n = 2$ , тогда

$$E = -13,6 \left( \frac{1}{2^2} \right) = -3,4 \text{ эВ},$$

$$\text{или } E = -2,18 \cdot 10^{-18} \left( \frac{1}{2^2} \right) = -5,45 \cdot 10^{-19} \text{ Дж},$$

$$\text{или } E = -1312 \left( \frac{1}{2^2} \right) = -328 \text{ кДж/моль}.$$

**Ответ:** энергия второго энергетического уровня атома водорода, выраженная в разных размерностях, равна  $-3,4$  эВ, или  $-5,45 \cdot 10^{-19}$  Дж, или  $-328$  кДж/моль.

**Пример 5.** Рассчитайте энергию перехода электрона (эВ) с более высокого ( $n = 3$ ) на более низкий ( $n = 1$ ) энергетический уровень в атоме водорода.

**Решение.** Электрон атома водорода, поглощая квант энергии, переходит с более низкого на более высокий энергетический уровень. Обратный переход электрона сопровождается выделением такого же кванта энергии. Изменение энергии электрона  $\Delta E$  определяется разностью между  $E_{\text{в}}$  высшего и  $E_{\text{н}}$  низшего энергетических уровней:

$$\Delta E = E_{\text{в}} - E_{\text{н}} = -k \left( \frac{1}{n_{\text{в}}^2} - \frac{1}{n_{\text{н}}^2} \right) = k \left( \frac{1}{n_{\text{н}}^2} - \frac{1}{n_{\text{в}}^2} \right),$$



где  $n_{\text{н}}$  и  $n_{\text{в}}$  – главные квантовые числа, характеризующие соответственно низший и высший энергетические уровни.

$$\Delta E = 13,6 \left( \frac{1}{n_{\text{н}}^2} - \frac{1}{n_{\text{в}}^2} \right), \text{ эВ.}$$

Тогда

$$\Delta E = 13,6 \left( \frac{1}{n_{\text{н}}^2} - \frac{1}{n_{\text{в}}^2} \right) = 13,6 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 12,1 \text{ эВ.}$$

*Ответ:* энергия перехода электрона водорода с более высокого ( $n = 3$ ) на более низкий ( $n = 1$ ) энергетический уровень составляет 12,1 эВ.

**Пример 6.** Рассчитайте энергию ионизации атома водорода и сравните ее со значением, приведенным в табл. П5.

**Решение.** Энергия ионизация атома водорода соответствует энергии, которая необходима для полного удаления электрона из атома, т. е. переходу электрона из основного состояния  $n = 1$  в состояние  $n = \infty$ .

$$\Delta E = 13,6 \left( \frac{1}{n_{\text{н}}^2} - \frac{1}{n_{\text{в}}^2} \right) = 13,6 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = 13,6 \text{ эВ или } 1312 \text{ кДж/моль.}$$

*Ответ:* энергия ионизации атома водорода равна 13,6 эВ или 1312 кДж/моль и соответствует табличным значениям: 13,6 эВ и 1312 кДж/моль.

**Пример 7.** Рассчитайте энергию перехода  $2p \rightarrow 2s$  электрона атома лития в электронвольтах (эВ), если известно, что длина волны указанного перехода  $\lambda = 670,8 \text{ нм}$ . Определите цвет линии в спектре испускания.

**Решение.** Энергия излучения связана с длиной волны следующим соотношением:

$$E = \frac{hc}{\lambda},$$

где  $h$  – постоянная Планка ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ );  $\lambda$  – длина волны излучения, нм;  $c$  – скорость света в вакууме ( $3,0 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ ). Тогда

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 3,0 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{670,8 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 2,963 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

Согласно данным табл. ПЗ  $1\text{эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ , тогда

$$E = \frac{2,963 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/эВ}} = 1,85 \text{ эВ}.$$

По условию задания длина волны излучения атома лития  $\lambda = 670,8 \text{ нм}$ . Длина волны испускаемого света равна длине волны поглощаемого света. Согласно данным табл. П6 длине волны поглощения  $\lambda = 670,8 \text{ нм}$  соответствует красный цвет. Следовательно, в спектре испускания атомов лития при  $\lambda = 670,8 \text{ нм}$  будет наблюдаться красная линия.

*Ответ:* энергия перехода  $2p \rightarrow 2s$  электрона атома лития равна 1,85 эВ. Этому энергетическому переходу в спектре испускания атомов лития соответствует красная линия.

**Пример 8.** Рассчитайте энергию перехода электрона (кДж/моль) с более высокого ( $n = 3$ ) на более низкий ( $n = 2$ ) энергетический уровень в атоме водорода и определите цвет линии в спектре водорода.

**Решение**

$$\Delta E = k \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \text{ где } k = 1312 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta E = 1312 \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = 183,68 \text{ кДж/моль}.$$

С учетом соотношения  $E = \frac{N_A h c}{\lambda}$  и постоянной Авогадро  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  рассчитывают длину волны  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 10^{-3} \text{ кДж} \cdot \text{с} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{183,68 \text{ кДж/моль}} = 651 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 651 \text{ нм}$$

Цвет линии в спектре излучения атома водорода определяют, используя линейчатый спектр атомарного водорода или данные табл. П6 с учетом того, что длина волны поглощаемого света равна длине волны испускаемого света. Длина волны излучения электрона атома водорода, равная  $\lambda = 651 \text{ нм}$ , является и длиной волны поглощения, которой соответствует красный цвет. Следовательно, в спектре испускания атомарного водорода при  $\lambda = 651 \text{ нм}$  наблюдается красная линия.

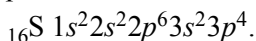
*Ответ:*  $\Delta E = 183,68 \text{ кДж/моль}$ . Цвет линии в спектре водорода, соответствующий  $\lambda = 651 \text{ нм}$ , красный.

## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ К РАЗДЕЛУ 1.4

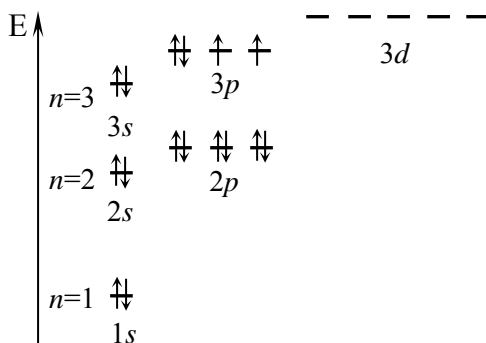
### СОСТАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ АТОМОВ И ПОСТРОЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ДИАГРАММ ОРБИТАЛЕЙ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ

**Пример 1.** Составьте электронную конфигурацию и энергетическую схему распределения электронов по орбиталям атома S и иона  $S^{2-}$  в основном состоянии. Сколько неспаренных электронов находится на внешнем энергетическом уровне атома S и иона  $S^{2-}$  в основном состоянии? Определите суммарное магнитное спиновое квантовое число атома S и иона  $S^{2-}$ .

**Решение.** Химический элемент сера находится в третьем периоде Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Число энергетических уровней в атоме равно номеру периода, в котором расположен элемент. Следовательно, атом серы имеет три энергетических уровня. Число электронов:  $N(e) = Z = 16$ . В соответствии с тремя правилами заполнения атомных орбиталей электронная конфигурация атома серы в основном состоянии записывается следующим образом:

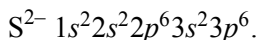


Поскольку у атомов элементов третьего периода имеются свободные  $3d$ -орбитали, которые участвуют в образовании химической связи, то энергетическая диаграмма распределения электронов по орбиталям атома серы имеет вид

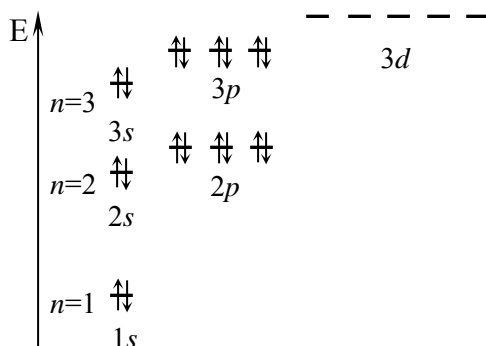


Атом серы в основном состоянии на внешнем  $p$ -подуровне имеет два неспаренных электрона. Суммарное магнитное спиновое квантовое число атома составляет  $\frac{1}{2} \cdot 2 = 1$ , так как стрелки, обозначающие электроны, ориентированы вверх.

При составлении электронной конфигурации иона  $S^{2-}$  следует принять во внимание, что  $N(e) = Z + 2 = 18$ . Электронная конфигурация иона  $S^{2-}$ :



Энергетическая диаграмма распределения электронов иона  $S^{2-}$  имеет вид

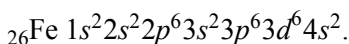


У иона  $S^{2-}$  в основном состоянии на внешнем  $p$ -подуровне все электроны спарены, следовательно, суммарное магнитное спиновое квантовое число иона  $S^{2-}$  равно нулю.

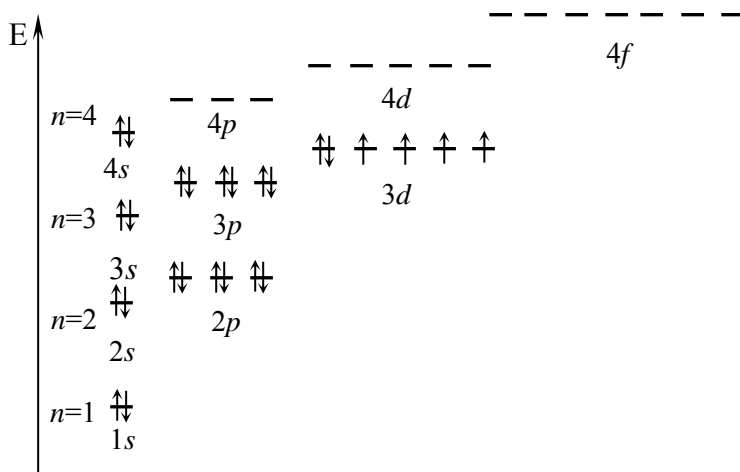
**Пример 2.** Составьте электронную конфигурацию и энергетическую диаграмму распределения электронов по орбиталям атома Fe и иона  $Fe^{3+}$  в основном состоянии. Сколько неспаренных электронов находится на внешнем энергетическом уровне атома Fe и иона  $Fe^{3+}$  в основном состоянии? Определите суммарное магнитное спиновое квантовое число атома Fe и иона  $Fe^{3+}$ .

**Решение.** Химический элемент железо находится в четвертом периоде Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Следовательно, атом железа имеет четыре энергетических уровня.

Число электронов  $N(e) = Z = 26$ . В соответствии с тремя правилами заполнения атомных орбиталей электронная конфигурация атома железа в основном состоянии записывается в следующем виде:

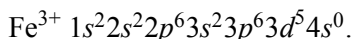


Энергетическая диаграмма распределения электронов по орбиталям атома железа:



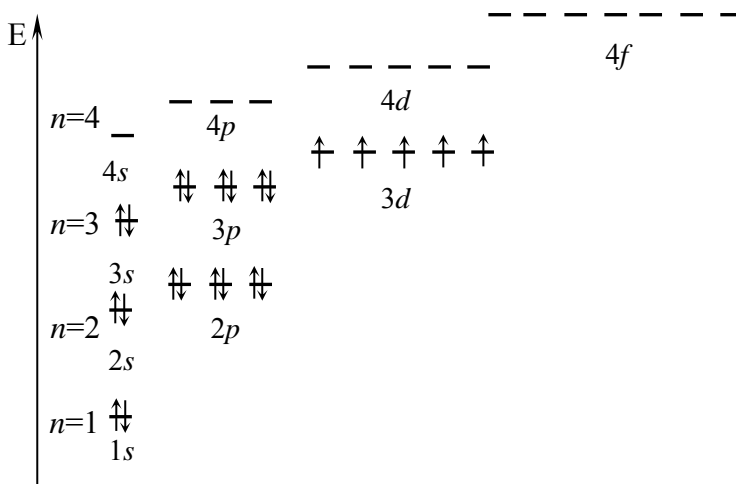
В основном состоянии атом железа на предвнешнем  $d$ -подуровне имеет 4 неспаренных электрона. Суммарное магнитное спиновое квантовое число атома равно  $\frac{1}{2} \cdot 4 = 2$ , так как стрелки, обозначающие электроны, ориентированы вверх.

У иона  $\text{Fe}^{3+}$  число электронов  $N(e) = Z - 3 = 23$ , и электроны у  $d$ -элементов вначале удаляются с внешней  $4s$ -орбитали, затем – с орбиталей предвнешнего  $3d$ -подуровня. Электронная конфигурация иона  $\text{Fe}^{3+}$ :



На энергетической диаграмме распределяют электроны по орбиталям иона  $\text{Fe}^{3+}$ . Ион  $\text{Fe}^{3+}$  на предвнешнем  $3d$ -подуровне имеет 5 неспаренных электронов. Суммарное магнитное спиновое квантовое число

атома равно  $\frac{1}{2} \cdot 5 = \frac{5}{2}$ , так как стрелки, обозначающие электроны, ориентированы вверх:



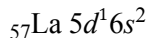
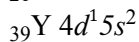
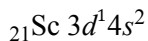
## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ К РАЗДЕЛУ 1.5

### СТРУКТУРА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА. СОСТАВЛЕНИЕ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ АТОМОВ ТИПИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНЫХ И ПОБОЧНЫХ ПОДГРУПП

**Пример 1.** На какие подгруппы подразделяются элементы III группы? Приведите валентные электронные конфигурации атомов элементов подгруппы скандия. К каким элементам ( $s$ -,  $p$ - или  $d$ -) они относятся? Составьте формулы оксидов этих элементов в высшей положительной степени окисления.

**Решение.** III группа Периодической системы включает типические элементы B, Al, подгруппу галлия (Ga, In, Tl) и подгруппу скандия (Sc, Y, La). Элементы подгруппы скандия относятся к

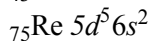
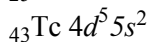
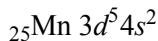
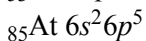
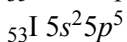
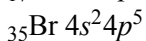
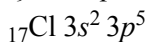
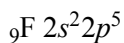
*d*-элементам, атомы которых содержат три валентных электрона. Число валентных электронов совпадает с номером группы. У атомов *d*-элементов валентные электроны распределяются на внешнем *s*-подуровне и предвнешнем *d*-подуровне. Следовательно, валентные электронные конфигурации атомов элементов подгруппы скандия имеют вид



Высшая положительная степень окисления атомов *s*-, *p*-, а также *d*-элементов III – VII групп равна номеру группы, поэтому формулы оксидов элементов подгруппы скандия в высшей положительной степени окисления следует записать:  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

**Пример 2.** На какие подгруппы подразделяются элементы VII группы? Что общего в строении электронной оболочки атомов элементов данной группы и в чем различие? Приведите валентные электронные конфигурации атомов.

**Решение.** VII группа Периодической системы включает типические элементы F, Cl, подгруппу брома (Br, I, At) и подгруппу марганца (Mn, Tc, Re). Общее для атомов элементов данной группы – одинаковое число валентных электронов, равное номеру группы. Различие в том, что типические элементы и элементы подгруппы брома относятся к *p*-элементам, а элементы подгруппы марганца – к *d*-элементам. Следовательно, у них разное распределение валентных электронов:



Различаются атомы элементов VII группы также числом энергетических уровней. Например, атом F находится во втором периоде и имеет 2 энергетических уровня; атом I – элемент пятого периода и, следовательно, имеет 5 энергетических уровней.

## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ К РАЗДЕЛУ 1.6

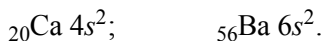
### ОБЪЯСНЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ В ИЗМЕНЕНИЯХ РАДИУСОВ, ЭНЕРГИЙ ИОНИЗАЦИИ И СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ АТОМОВ В ПЕРИОДАХ И ГРУППАХ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

**Пример 1.** Каков характер изменения орбитальных радиусов атомов в периоде? Объясните, радиус какого атома – К или Al – имеет меньшее значение и почему?

**Решение.** По периоду радиус атома в общем уменьшается, так как с ростом заряда ядра при одинаковом числе энергетических уровней усиливается притяжение электронов к ядру и электронная оболочка сжимается. Однако калий и алюминий – атомы элементов разных периодов. Калий – элемент 4-го периода, его атом имеет 4 энергетических уровня. Алюминий – элемент 3-го периода, его атом имеет 3 энергетических уровня. Следовательно,  $r_{\text{орб}}(\text{K}) > r_{\text{орб}}(\text{Al})$ .

**Пример 2.** Каков характер изменения орбитальных радиусов атомов в подгруппах *s*- и *p*-элементов? Радиус какого атома – Ca или Ba – имеет меньшее значение и почему? Для обоснования ответа приведите электронные конфигурации атомов.

**Решение.** В подгруппах Периодической системы орбитальный радиус атомов *s*- и *p*-элементов в целом увеличивается из-за роста числа энергетических уровней. Кальций и барий – атомы *s*-элементов одной и той же главной подгруппы, но различных периодов Периодической системы. Атом кальция – элемент 4-го периода, имеет 4 энергетических уровня, атом Ba – элемент 6-го периода, имеет 6 энергетических уровней:



Следовательно,  $r_{\text{орб}}(\text{Ba}) > r_{\text{орб}}(\text{Ca})$ .

**Пример 3.** Объясните характер изменения значений первой энергии ионизации атомов элементов 2-го периода. Почему  $E_1(\text{Be}) > E_1(\text{B})$ ? В обоснование ответа приведите энергетическую диаграмму распределения валентных электронов атомов.



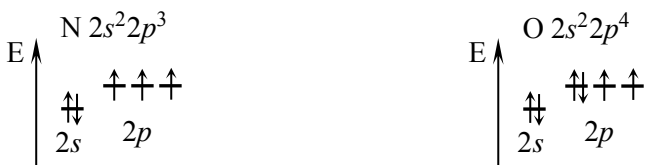
**Решение.** Энергия ионизации атомов по периоду в общем возрастает. Это связано с увеличением заряда ядра и более сильным электростатическим взаимодействием электронов с ядром. Большее значение энергии ионизации атома бериллия по сравнению с атомом бора объясняется различным заполнением электронами внешнего энергетического уровня:



Атом Be имеет завершённый внешний  $s$ -подуровень, что обеспечивает ему особую устойчивость, тогда как атом B на внешнем  $p$ -подуровне содержит один неспаренный электрон, отрыв которого требует меньшей энергии по сравнению с отрывом спаренного электрона от атома Be. Для распаривания электронов требуется дополнительная энергия.

**Пример 4.** Какой из атомов – азот или кислород – имеет большее сродство к электрону и чем это объясняется? Для обоснования ответа приведите энергетическую схему распределения валентных электронов атомов.

**Решение.** В табл. 1.3 представлены значения  $\Delta H_{\text{ср. эл}}^{\circ}(\text{N}) = 7 \text{ кДж/моль}$  и  $\Delta H_{\text{ср. эл}}^{\circ}(\text{O}) = -141,0 \text{ кДж/моль}$ , из которых следует, что присоединение электрона к атому кислорода сопровождается выделением энергии, и, следовательно, оно является энергетически выгодным. Положительное значение  $\Delta H_{\text{ср. эл}}^{\circ}$  атома азота означает, что присоединение электрона связано с затратой энергии. Объясняется это различным заполнением электронами внешних  $p$ -орбиталей: у атома азота наполовину заполнены  $p$ -орбитали, что приводит их в состояние высокой устойчивости. Поэтому добавление электрона на  $p$ -орбитали потребует дополнительной энергии:



## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА К ГЛАВЕ 1

### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛАМ 1.3 – 1.4

1. Что отражает символ химического элемента  $^{206}_{82}\text{Pb}$ ? На что указывает атомный (порядковый) номер элемента? Сформулируйте понятие «изотопы». Определите число нейтронов в ядре изотопа свинца  $^{206}_{82}\text{Pb}$ .
2. Сколько квантовых чисел используют при описании состояния электрона в атоме? Что они характеризуют?
3. Что характеризует орбитальное квантовое число? Сколько и какие значения принимает орбитальное квантовое число при  $n = 2$ ?
4. Что означает магнитное квантовое число? Сколько и какие значения принимает магнитное квантовое число при  $l = 2$ ?
5. Что характеризует магнитное спиновое квантовое число? Сколько и какие значения оно принимает?
6. Укажите:
  - число орбиталей  $4f$ -подуровня;
  - общее число орбиталей энергетического уровня  $n = 5$ ;
  - число подуровней энергетического уровня  $n = 1$ .Дайте обоснованный ответ на приведенные вопросы.
7. Укажите:
  - число орбиталей  $4d$ -подуровня;
  - общее число орбиталей энергетического уровня  $n = 6$ ;
  - число подуровней энергетического уровня  $n = 3$ .Дайте обоснованный ответ на приведенные вопросы.
8. Укажите число орбиталей, характеризующихся орбитальным квантовым числом: а)  $l = 2$ , б)  $l = 3$ . У атомов элементов какого периода заполняются орбитали в состоянии  $l = 3$ ?
9. При каком значении орбитального квантового числа магнитное квантовое число принимает значения  $m_l = 0, \pm 1$ ? Изобразите формы орбиталей и приведите их обозначения.
10. Изобразите форму орбиталей, характеризующихся квантовыми числами  $n = 4, l = 1, m_l = 0, \pm 1$ ; приведите обозначения орбиталей.

11. Изобразите форму орбитали, характеризующейся квантовыми числами  $n = 3$ ,  $l = 0$ ,  $m_l = 0$ ; приведите ее обозначение.
12. Изобразите форму орбиталей, характеризующихся квантовыми числами  $n = 3$ ,  $l = 2$ ,  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$ ; приведите обозначения орбиталей.
13. Охарактеризуйте набором квантовых чисел атомные орбитали:  $5d$ ,  $4f$ ,  $2p$ ,  $1s$ .
14. Сколько электронов в энергетическом состоянии  $n = 3$ ,  $l = 2$ ,  $m_s = +1/2$  может находиться в атоме? Ответ обоснуйте.
15. Сколько свободных  $p$ -орбиталей и неспаренных электронов на внешнем энергетическом уровне частиц в основном состоянии:  $N^{+2}$ ,  $Te^{+2}$ ,  $Cl^{+2}$ ? Покажите распределение электронов на валентных орбиталях этих частиц.
16. Рассчитайте энергию (эВ) для следующих уровней атома водорода:  $n = 1$ ;  $n = 3$ . При каком значении  $n$  энергетическое состояние электрона наиболее устойчивое?

*Ответ:*  $-13,6$  эВ;  $-1,51$  эВ.

17. Рассчитайте энергию (эВ) для следующих уровней атома водорода:  $n = 4$ ;  $n = 5$ . При каком значении  $n$  энергетическое состояние электрона более устойчивое?

*Ответ:*  $-0,85$  эВ;  $-0,54$  эВ.

18. Рассчитайте энергию (Дж) перехода электрона атома водорода, в результате которого в спектре испускания атома возникает фиолетовая линия ( $\lambda = 364$  нм).

*Ответ:*  $\Delta E = 5,46 \cdot 10^{-19}$  Дж.

19. Рассчитайте энергию (Дж) перехода электрона атома водорода, в результате которого в спектре испускания атома возникает голубая линия ( $\lambda = 434$  нм).

*Ответ:*  $\Delta E = 4,58 \cdot 10^{-19}$  Дж.

20. Рассчитайте энергию (Дж) перехода электрона с более высокого ( $n = 4$ ) на более низкий ( $n = 2$ ) энергетический уровень в атоме водорода и определите цвет линии в спектре водорода, порождаемой этим переходом.

*Ответ:*  $\Delta E = 4,09 \cdot 10^{-19}$  Дж;  
цвет линии – зеленовато-синий.

21. Пользуясь данными табл. 1.5, рассчитайте энергию перехода (эВ): а)  $3p \rightarrow 3s$  электрона атома натрия; б)  $4p \rightarrow 4s$  электрона атома калия и определите цвет соответствующих линий в спектре. Полученные результаты занесите в табл. 1.5.
22. Пользуясь данными табл. 1.5, рассчитайте энергию перехода (эВ): а)  $5p \rightarrow 5s$  электрона атома рубидия; б)  $6p \rightarrow 6s$  электрона атома цезия и определите цвет соответствующих линий в спектре. Полученные результаты занесите в табл. 1.5.
23. Пользуясь данными табл. 1.5, рассчитайте энергию перехода (эВ): а)  $4p \rightarrow 4s$  электрона атома кальция; б)  $5p \rightarrow 5s$  электрона атома стронция и определите цвет соответствующих линий в спектре. Полученные результаты занесите в табл. 1.5.

Таблица 1.5

**Характеристика излучения некоторых атомов**

Элемент	Длина волны $\lambda$ , нм	Переход электрона из возбужденного в основное состояние	Энергия перехода в электрон-вольтах, эВ	Цвет линии в спектре
Na	589,2	$3p \rightarrow 3s$		
K	404,4	$4p \rightarrow 4s$		
Rb	420,2	$5p \rightarrow 5s$		
Cs	455,5	$6p \rightarrow 6s$		
Ca	422,7	$4p \rightarrow 4s$		
Sr	460,7	$5p \rightarrow 5s$		

24. Сформулируйте правила, которыми определяется порядок заполнения орбиталей атома электронами. Объясните применение правила Хунда при составлении электронной конфигурации атома фосфора.
25. Какая частица – атом Mn или ион  $Mn^{2+}$  – имеет больше протонов, чем электронов? Составьте электронную конфигурацию иона  $Mn^{2+}$  в основном состоянии.

26. Составьте электронную конфигурацию атомов элементов четвертого периода в основном состоянии, которые имеют одинаковое число  $d$ -электронов.
27. Составьте электронную конфигурацию атомов  $d$ -элементов, у которых в основном состоянии на предвнешнем  $d$ -подуровне содержится 10 электронов.
28. Составьте электронную конфигурацию атома  $d$ -элемента пятого периода, у которого в основном состоянии наблюдается «провал» двух  $s$ -электронов.
29. Составьте электронную конфигурацию атома хрома и иона  $\text{Cr}^{3+}$  в основном состоянии. Определите число неспаренных электронов на  $d$ -орбиталях иона  $\text{Cr}^{3+}$ .
30. Составьте электронную конфигурацию и энергетическую диаграмму распределения электронов по орбиталям атома и иона в основном состоянии. Укажите число электронов на предвнешнем энергетическом уровне атома и иона в основном состоянии. Определите суммарное магнитное спиновое квантовое число атома, иона (табл. 1.6).

Таблица 1.6

### Варианты задания

Вариант	Атом	Ион	Вариант	Атом	Ион	Вариант	Атом	Ион
1	Ca	$\text{Ca}^{2+}$	11	Tc	$\text{Tc}^{2+}$	21	Cu	$\text{Cu}^{+}$
2	Fe	$\text{Fe}^{3+}$	12	Pb	$\text{Pb}^{2+}$	22	Cs	$\text{Cs}^{+}$
3	Br	$\text{Br}^{-}$	13	Ag	$\text{Ag}^{+}$	23	Cd	$\text{Cd}^{2+}$
4	Cr	$\text{Cr}^{3+}$	14	Au	$\text{Au}^{3+}$	24	Sb	$\text{Sb}^{3+}$
5	Cu	$\text{Cu}^{2+}$	15	Pd	$\text{Pd}^{2+}$	25	Se	$\text{Se}^{2-}$
6	K	$\text{K}^{+}$	16	Te	$\text{Te}^{2-}$	26	In	$\text{In}^{+}$
7	V	$\text{V}^{3+}$	17	W	$\text{W}^{2+}$	27	I	$\text{I}^{-}$
8	As	$\text{As}^{3+}$	18	Co	$\text{Co}^{3+}$	28	Sn	$\text{Sn}^{2+}$
9	Rb	$\text{Rb}^{+}$	19	Ge	$\text{Ge}^{4+}$	29	Sc	$\text{Sc}^{3+}$
10	Zr	$\text{Zr}^{2+}$	20	Bi	$\text{Bi}^{3+}$	30	Ti	$\text{Ti}^{2+}$

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛАМ 1.5 – 1.6

1. По какому признаку химические элементы подразделяются на *s*-, *p*-, *d*-элементы? Приведите примеры электронных конфигураций атомов *s*-, *p*-, *d*-элементов 4-го периода в основном состоянии. Какова тенденция изменения радиусов атомов элементов этого периода?
2. Приведите валентные электронные конфигурации атомов элементов подгруппы кальция, селена, марганца. К каким элементам (*s*-, *p*- или *d*-) они относятся? Электроны каких орбиталей являются валентными у атомов *s*-, *p*-, *d*-элементов? Составьте формулы оксидов и гидроксидов селена и марганца в высшей положительной степени окисления.
3. Приведите валентные электронные конфигурации атомов элементов, у которых имеется два электрона: а) в *p*-состоянии, б) в *d*-состоянии. Укажите число валентных электронов. Составьте формулы оксидов этих элементов в высшей положительной степени окисления.
4. Приведите валентные электронные конфигурации атомов элементов 4-го периода, у которых имеется два электрона: а) в *p*-состоянии, б) в *d*-состоянии. Укажите число валентных электронов. Составьте формулы оксидов этих элементов в высшей положительной степени окисления.
5. Приведите валентные электронные конфигурации атомов элементов, у которых в *d*-состоянии имеется 10 электронов. Укажите число валентных электронов. Составьте формулы оксидов этих элементов.
6. Приведите валентные электронные конфигурации атомов элементов VI группы. Что общего в строении электронной оболочки атомов элементов данной группы и в чем различие?
7. Сформулируйте определение орбитального радиуса. Каков характер изменения орбитального радиуса в ряду Na – Si – Ar? Какой из атомов – Mg или S – имеет больший орбитальный радиус? Ответ обоснуйте.
8. Каков характер изменения орбитального радиуса в ряду  $S^{2-}$  –  $Se^{2-}$  –  $Te^{2-}$ ? В обоснование ответа приведите валентные электронные конфигурации ионов.
9. Каков характер изменения значений первой энергии ионизации атомов в ряду Na – Si – Ar и чем это объясняется? Почему

$E_1(\text{Mg}) > E_1(\text{Al})$ ? В обоснование ответа приведите энергетические диаграммы распределения валентных электронов атомов.

10. Каков характер изменения значений первой энергии ионизации атомов в ряду  $\text{K} - \text{Mn} - \text{Zn}$  и чем это объясняется? Почему значение первой энергии ионизации резко возрастает при переходе от атома  $\text{Cu}$  к атому  $\text{Zn}$ ? В обоснование ответа приведите валентные электронные конфигурации атомов.
11. Каков характер изменения значений первой энергии ионизации атомов  $s$ - и  $p$ -элементов в группе? Используя данные табл. П5, сравните значения первой энергии ионизации атомов  $\text{Se}$  и  $\text{Po}$ . Какому элементу присущи в большей степени металлические признаки? Ответ обоснуйте.
12. Рассмотрите изменение первой энергии ионизации в зависимости от порядкового номера элемента в ряду  $d$ -элементов 4-го периода (рис. 1.4б). Отрыву какого электрона ( $3d$ - или  $4s$ -подуровня) отвечают данные значения  $E_{\text{и}}$ ? Объясните характер изменения энергии ионизации в этом ряду элементов.
13. Используя данные табл. П5, приведите значения первой энергии ионизации атомов  $\text{N}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Cs}$ . Расположите элементы в порядке возрастания их металлических признаков.
14. Каков характер изменения значений первой энергии ионизации атомов в ряду  $\text{Rb} - \text{Mo} - \text{Cd}$ ? Используя данные табл. П5, приведите значения первой энергии ионизации атомов палладия и серебра. Какой из атомов имеет большее значение первой энергии ионизации? Дайте объяснение этому факту.
15. Каков характер изменения энергии ионизации атомов в периоде? Используя данные табл. П5, приведите значения первой энергии ионизации атомов  $\text{Mn}$  и  $\text{Fe}$ . Атом какого элемента имеет большее значение первой энергии ионизации и почему? В обоснование ответа приведите валентные электронные конфигурации атомов.
16. Сравните значения второй энергии ионизации атомов натрия и магния. Для какого атома это значение больше и чем это объясняется? В обоснование ответа приведите энергетические диаграммы распределения валентных электронов атомов.
17. Дайте определение сродства к электрону атома. Какова общая тенденция изменения сродства к электрону атомов по периоду

Периодической системы? Почему атомы гелия и азота имеют положительные значения сродства к электрону? В обоснование ответа приведите валентные электронные конфигурации атомов этих элементов.

18. Каков характер изменения сродства к электрону атомов элементов 3-го периода? Какой из атомов – С или N – имеет большее сродство к электрону? Ответ обоснуйте.
19. Дайте определение относительной электроотрицательности. Пользуясь шкалой электроотрицательностей Полинга (см. табл. 1.4), составьте формулы бинарных соединений элементов 2-го периода, содержащих водород.
20. Пользуясь шкалой электроотрицательностей Полинга (см. табл. 1.4), определите степень окисления каждого элемента в соединениях  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  и  $\text{AlAs}$ .
21. Пользуясь шкалой электроотрицательностей Полинга (см. табл. 1.4), определите степень окисления серы в соединениях  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SiS}_2$ .
22. Почему водород часто помещают как в I, так и в VII группу Периодической системы? Приведите электронную конфигурацию атома водорода и его возможные степени окисления. Составьте ряд соединений водорода с элементами третьего периода и, пользуясь шкалой электроотрицательностей Полинга (см. табл. 1.4), укажите степени окисления элементов.
23. Используя данные табл. П5, приведите значения первой энергии ионизации атомов P и S. Почему  $E_1(\text{P}) > E_1(\text{S})$ ? В обоснование ответа приведите энергетические диаграммы распределения валентных электронов атомов.
24. Какой из атомов – Si или Ge – имеет больший орбитальный радиус, большее отрицательное значение сродства к электрону (см. табл. 1.3)? Ответ обоснуйте, используя энергетические диаграммы распределения валентных электронов атомов.
25. Сродство к электрону атома Si ( $\Delta H_{\text{ср. эл}}^0 = -133,6$  кДж/моль), атома P ( $\Delta H_{\text{ср. эл}}^0 = -72$  кДж/моль). Почему у атома кремния больше отрицательное значение сродства к электрону? Ответ обоснуйте, используя энергетические диаграммы распределения валентных электронов атомов.
26. Какой из атомов – Ge или As – имеет больший орбитальный радиус, большее отрицательное значение сродства к электрону



- (см. табл. 1.3)? Ответ обоснуйте, используя энергетические диаграммы распределения валентных электронов атомов.
- 27.** Какой из атомов – Ca или Ga – имеет больший орбитальный радиус? Почему у атома галлия отрицательное значение сродства к электрону в отличие от атома кальция (см. табл. 1.3)? Ответ обоснуйте, используя энергетические диаграммы распределения валентных электронов атомов.
- 28.** Пользуясь шкалой электроотрицательностей Полинга (см. табл. 1.4), составьте формулы бинарных соединений элементов 3-го периода, содержащих водород. В каких соединениях степень окисления водорода имеет отрицательное значение, в каких – положительное значение?
- 29.** Какой из атомов – Sr или In – имеет больший орбитальный радиус и большее отрицательное значение сродства к электрону (см. табл. 1.3)? Ответ обоснуйте, используя энергетические диаграммы распределения валентных электронов атомов.
- 30.** Какой из атомов – Sb или Te – имеет больший орбитальный радиус, большее отрицательное значение сродства к электрону (см. табл. 1.3)? Ответ обоснуйте, используя энергетические диаграммы распределения валентных электронов атомов.

## Г л а в а 2

### ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

#### Важнейшие понятия

✓ Природа химической связи, длина связи, энергия химической связи, валентный угол.

✓ Ковалентная связь, обменный механизм, донорно-акцепторный механизм, донор, акцептор. Насыщаемость ковалентной связи, валентность, валентные возможности элементов. Связывающая электронная пара, несвязывающая (неподеленная) электронная пара. Направленность ковалентной связи,  $\sigma$  (сигма)-,  $\pi$  (пи)- и  $\delta$  (дельта)-связи, координационное число. Кратность связи, полярность связи, полярные и неполярные связи, дипольный момент связи, полярные и неполярные молекулы. Пространственная конфигурация (геометрическая форма) молекул, модель отталкивания валентных электронных пар.

✓ Молекулярные орбитали, связывающая молекулярная орбиталь, разрыхляющая молекулярная орбиталь, диаграмма молекулярных орбиталей, порядок связи. Электронная конфигурация молекулы. Гомоядерные молекулы, энергия ионизации молекул, магнитные свойства молекул, парамагнитные вещества, диамагнитные вещества.

Химическая связь возникает в результате *электростатического взаимодействия ядер и электронов* атомов в двух и многоатомных химических частицах (молекулах, ионах, кластерах и др.). При этом между атомами происходит перераспределение электронной плотности. В зависимости от характера распределения электронной плотности различают три основных типа химической связи: ковалентную, ионную и металлическую. В ковалентной связи электронная плотность сосредоточена между ядрами атомов. При образовании ионной связи происходит полное смещение электронной плотности к более электроотрицательному атому, образование катиона и аниона, которые вступают в электростатическое взаимодействие. При образовании металлической связи электронная плотность распределена по всему кристаллу и электроны свободно перемещаются в металле.

## 2.1. ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ. НЕКОТОРЫЕ ПАРАМЕТРЫ МОЛЕКУЛЫ

При образовании молекулы, т. е. при осуществлении химической связи между атомами, полная энергия молекулы (сумма кинетической и потенциальной энергий) понижается. Это приводит к выделению энергии. Чем больше выделяется энергии, тем прочнее химическая связь. Рис. 2.1 иллюстрирует зависимость полной энергии молекулы  $H_2$  от межъядерного расстояния.

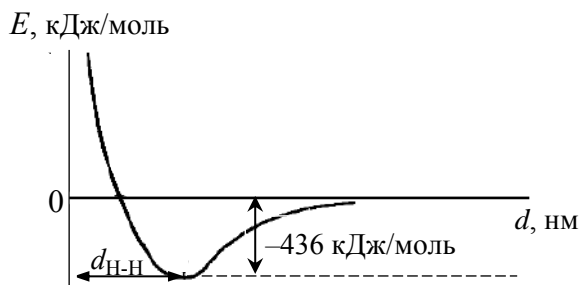


Рис. 2.1. Зависимость полной энергии молекулы  $H_2$  от межъядерного расстояния  $d$

Энергию изолированных атомов водорода условно принимают равной нулю. По мере сближения атомов преобладают силы притяжения между электронами и ядрами. Энергия системы монотонно понижается. Затем при приближении ядер на расстояние  $d_{\text{H-H}}$  энергия достигает минимального значения. Это означает, что силы притяжения между электронами и ядрами уравниваются силами отталкивания между ядрами, возникающими при постепенном их сближении. Система из двух протонов и двух электронов приходит в наиболее устойчивое состояние. Дальнейшее сближение ядер вызывает резкое увеличение энергии системы.

Таким образом, химическая связь осуществляется за счет электростатического взаимодействия положительно заряженных ядер и отрицательно заряженных электронов, т. е. имеет электростатическую природу.

Глубина минимума на кривой соответствует энергии, которая выделяется при образовании молекулы  $H_2$ . Для молекулы водорода она составляет  $-436$  кДж/моль. Межъядерное расстояние  $d_{H-H}$  между химически связанными атомами представляет собой *длину связи*. Длина связи в молекуле  $H_2$   $d_{H-H} = 0,074$  нм.

Мерой прочности химической связи служит *энергия связи*. В зависимости от числа атомов в молекуле энергия связи определяется по-разному. Для двухатомных молекул энергию связи определяет энергия диссоциации молекулы на атомы. Энергия диссоциации молекулы  $H_2$  составляет  $+436$  кДж/моль, значит, энергия связи  $E_{св}$  в молекуле  $H_2$  равна  $+436$  кДж/моль.

Для многоатомных молекул типа  $AB_n$  (с числом связей  $n$ ) средняя энергия каждой связи  $E_{A-B}$  равна  $1/n$  части энергии диссоциации соединения на атомы:

$$AB_n = A + nB, E_{A-B} = E_{\text{дисс}}/n.$$

Например, в процессе  $CCl_4 = C + 4Cl$  энергия, затрачиваемая на разрыв четырех связей в молекуле, равна  $1305$  кДж/моль. В молекуле  $CCl_4$  четыре связи  $C - Cl$  равноценны, поэтому средняя энергия связи

$$E_{C-Cl} = E_{\text{дисс}}/4 = 1304/4 = 326 \text{ кДж/моль}.$$

Химическая связь направлена в пространстве. Угол в молекуле между воображаемыми осями, соединяющими химической связью центральный атом с каждым из двух соседних атомов, называют *валентным углом*. Так, в молекуле  $CCl_4$  он равен  $109,5^\circ$ , и молекула имеет тетраэдрическое строение.

Для описания химической связи используют *метод валентных связей* (МВС) и *метод молекулярных орбиталей* (ММО). Каждый из них основывается на соответствующих положениях и позволяет объяснить различные характеристики молекул.

## 2.2. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Метод валентных связей (МВС) основывается на следующих основных положениях:

– каждая пара атомов молекулы удерживается вместе одной или несколькими общими электронными парами (*связывающими электронными парами*); подобная химическая связь называется

ковалентной (приставка *ко-* означает совместное владение электронной парой);

– единичная химическая связь образуется двумя электронами с антипараллельными спинами;

– при перекрывании орбиталей электронная плотность между ядрами возрастает, что приводит к уменьшению энергии системы и, следовательно, к стабилизации системы;

– ковалентная связь направлена в сторону максимального перекрывания электронных облаков.

Образование ковалентной связи возможно по обменному и донорно-акцепторному механизму.

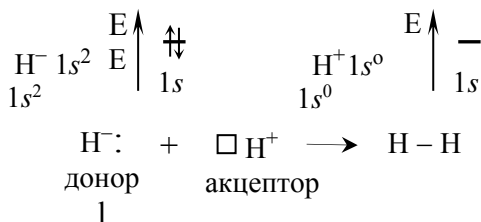
При *обменном механизме* химическая связь образуется в результате объединения двух неспаренных электронов с антипараллельными спинами, принадлежащих двум атомам. Например, образование химической связи в молекуле водорода по обменному механизму можно представить следующим образом (точка означает электрон, черта – пару электронов):



Согласно *донорно-акцепторному механизму* ковалентная связь образуется за счет взаимодействия частиц, одна из которых имеет пару электронов (*донор*), а другая – свободную орбиталь (*акцептор*):



Примером возникновения ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму является образование молекулы водорода из гидрид-иона  $\text{H}^-$  и протона  $\text{H}^+$ :



Двухэлектронная химическая связь образуется благодаря тому, что акцептор – протон  $H^+$  – предоставляет свободную орбиталь для электронной пары донора – гидрид-иона  $H^-$ .

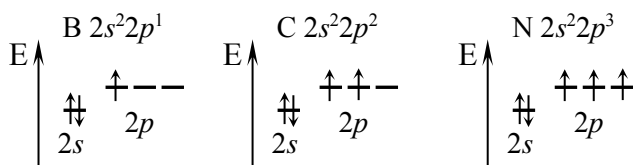
### 2.2.1. СВОЙСТВА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Характерными особенностями ковалентной связи являются насыщаемость и направленность. Вследствие насыщаемости связи молекулы имеют определенный состав. Благодаря направленности связи молекула имеет ту или иную пространственную конфигурацию.

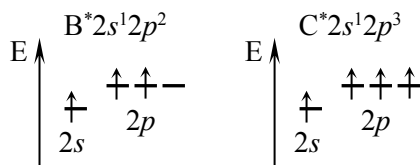
Для понимания *насыщаемости ковалентной связи* используют понятия валентность и валентные возможности элементов. *Валентность* – это способность атома образовывать химическую связь, и она определяется числом ковалентных связей, которые образует атом с другими атомами. Например, в молекуле  $CH_4$  атом углерода образует четыре связи с атомами водорода. Следовательно, валентность углерода в данном соединении равна четырем. Однако возможности атомов элементов образовывать химические связи ограничены. Это свойство элементов именуется как *валентные возможности элементов*. Валентные возможности элементов определяют насыщаемость ковалентной связи.

При рассмотрении валентных возможностей атомов бора, углерода, азота в образовании ковалентных связей учитывают два механизма образования связи – обменный и донорно-акцепторный.

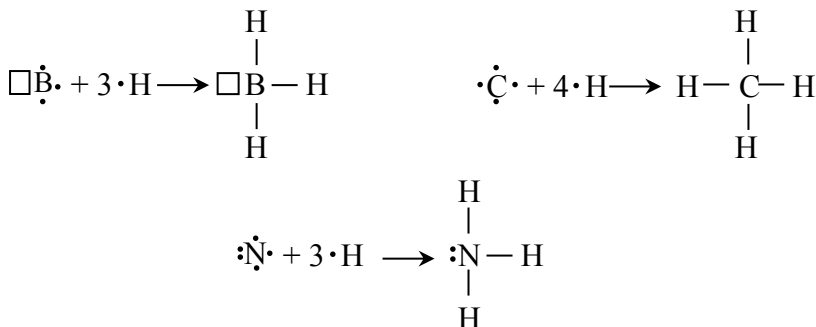
У элементов 2-го периода бора, углерода, азота валентные электроны располагаются на четырех валентных орбиталях внешнего слоя – одной  $2s$ -орбитали и трех  $2p$ -орбиталях:



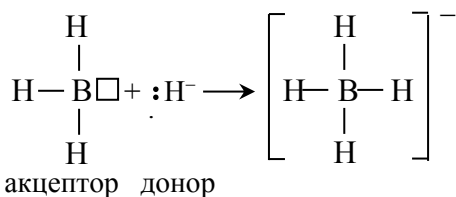
При возбуждении атомы бора и углерода приобретают иную электронную конфигурацию:



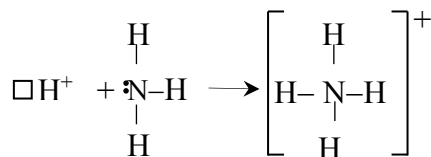
В соответствии с числом неспаренных электронов атомы B, C, N могут образовывать соответственно три, четыре и три ковалентные связи по обменному механизму, например с атомами водорода:



Атом бора имеет свободную орбиталь, поэтому молекула  $BH_3$  может выступать как акцептор электронной пары. Присоединение донора – гидрид-иона  $H^-$  к молекуле  $BH_3$  сопровождается образованием четвертой ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. При этом образуется анион  $BH_4^-$ :

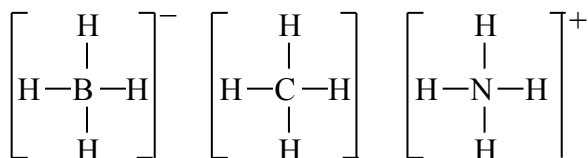


У атома азота в молекуле  $NH_3$  имеется *несвязывающая (неподеленная) электронная пара*. Молекула  $NH_3$  может выступать как донор электронной пары. Присоединение к молекуле  $NH_3$  акцептора – протона  $H^+$  также приводит к образованию четвертой ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. При этом образуется катион  $NH_4^+$ :



акцептор    донор  
донор

В рассмотренных примерах образование четырех ковалентных связей обусловлено не только неспаренными электронами, но и несвязывающей электронной парой или наличием свободной орбитали. Это определило состав частиц  $\text{BH}_4^-$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_4^+$  и их структурные формулы:



Таким образом, число валентных орбиталей атомов определяет валентные возможности и максимальную валентность элементов. Так, *максимальная валентность* элементов 2-го периода *равна 4* по числу валентных орбиталей атомов элементов (одной *s*- и трех *p*-орбиталей). У элементов 3-го периода *максимальная валентность равна 6* за счет участия в образовании химической связи 6-ти валентных орбиталей: одной *s*-, трех *p*- и двух *d*-орбиталей.

В итоге, насыщенность ковалентной связи определяется валентными возможностями элементов, а именно ограниченностью атомов элементов в образовании ковалентных связей.

При рассмотрении *направленности ковалентной связи* учитывается, что электронные облака имеют различную форму и их взаимное перекрывание может осуществляться разными способами. В зависимости от способа перекрывания атомных орбиталей различают  $\sigma$  (*сигма*)-,  $\pi$  (*пи*)- и  $\delta$  (*дельта*)-связи (рис. 2.2).



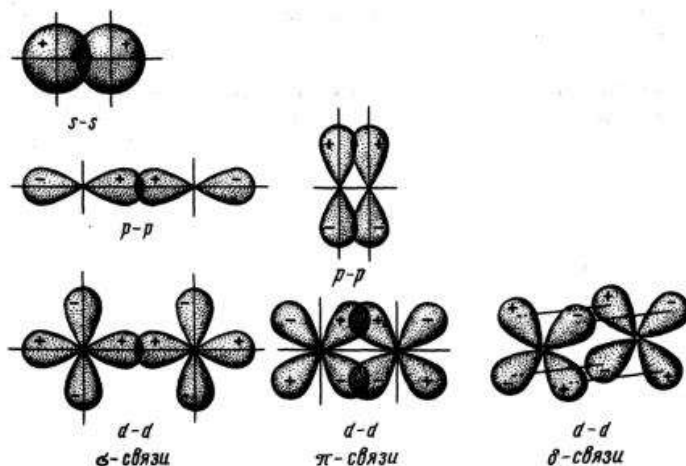


Рис. 2.2. Схема перекрывания орбиталей при образовании  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связей

$\sigma$ -Связь образуется при перекрывании электронных облаков вдоль линии соединения атомов и характеризуется одной областью перекрывания.  $\pi$ -Связь возникает при перекрывании электронных облаков по обе стороны от линии соединения атомов.  $\delta$ -Связь образуется благодаря перекрыванию всех четырех лепестков  $d$ -электронных облаков, расположенных в параллельных плоскостях. Максимальное перекрывание облаков происходит при образовании  $\sigma$ -связи. Пространственное расположение  $\sigma$ -связей (пространственная направленность ковалентной связи) определяет пространственную конфигурацию молекул. Между двумя атомами в химической частице возможна только одна  $\sigma$ -связь. Число  $\sigma$ -связей в частице определяется числом соседних атомов центрального атома, т. е. *координационным числом* (к.ч.). Например, в частицах  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  координационное число атома азота равно соответственно 3 и 4.

**Кратность связи.** Согласно методу валентных связей атом образует с каждым ближайшим соседним атомом только одну химическую связь  $\sigma$ -типа. Однако атомы, объединенные  $\sigma$ -связью, могут образовывать между собой еще одну или две связи  $\pi$ -типа. В отличие от  $\sigma$ -связей  $\pi$ -связи не влияют на расположение локализованных электронных пар в пространстве и, следовательно, на геометрическую форму молекулы.

При образовании между двумя атомами в молекуле двойной или тройной связи *кратность связи* (иначе, *порядок связи*) больше единицы. *Двойная связь* представляет собой результат наложения одной  $\sigma$ -связи и одной  $\pi$ -связи ( $\sigma + \pi$ ), *тройная связь* – одной  $\sigma$ -связи и двух  $\pi$ -связей ( $\sigma + \pi + \pi$ ). Величина кратности связи может быть и нецелочисленной.

Кратность связи – одна из важнейших характеристик двухцентральной связи. Увеличение кратности связи приводит к упрочнению межатомной связи и уменьшению ее длины. Образование кратной связи рассмотрено на примере молекулы  $\text{BF}_3$  (см. пример 3, с. 62).

**Полярность химической связи.** В зависимости от степени смещения обобществленного электронного облака в молекуле различают неполярную и полярную химическую связь. Если обобществленное электронное облако распределено равномерно в межъядерном пространстве, то осуществляется *неполярная связь*. Она образуется в молекулах, состоящих из атомов одного и того же элемента ( $\text{H} - \text{H}$ ,  $\text{F} - \text{F}$ ). Химическая связь между атомами разных элементов *полярная*. Это обуславливается различием электроотрицательностей атомов. Например, электроотрицательность фтора (4,0) больше электроотрицательности водорода (2,1), поэтому электронное облако в молекуле  $\text{HF}$  смещено к атому фтора.

Количественной мерой полярности химической связи является *дипольный момент связи*  $\mu$ . Это вектор, условно направленный к более электроотрицательному атому и равный произведению абсолютного значения заряда  $q$  на расстояние между центрами зарядов  $l$  (длину диполя):

$$\mu = |q| \cdot l.$$

Дипольный момент выражают в дебаях Д ( $1 \text{ Д} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ ).

### 2.2.2. НЕПОЛЯРНЫЕ И ПОЛЯРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

В неполярных молекулах центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают. Примеры неполярных молекул:  $\text{H}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{N}_2$  и т. д. В полярных молекулах равные по величине и противоположные по знаку заряды ( $q+$  и  $q-$ ) находятся на некотором расстоянии  $l$  друг от друга. По этой причине полярные молекулы являются *диполями*. Полярность молекулы, как и полярность связи,

оценивают значением  $\mu$ . Поскольку дипольный момент есть векторная величина, то для молекулы  $\mu$  представляет собой векторную сумму моментов всех связей и несвязывающих электронных пар. Результат сложения зависит от структуры молекулы. Теория отталкивания валентных электронных пар позволяет определить наличие, а часто и направление дипольного момента не только двухатомных, но и более сложных частиц. Для этого необходимо установить пространственное строение частицы и определить направление дипольных моментов всех ковалентных связей в ней, а затем сложить их векторно (по правилу параллелограмма). Суммарный вектор указывает направление дипольного момента частицы.

### 2.2.3. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ МОЛЕКУЛ И МОДЕЛЬ ОТТАЛКИВАНИЯ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР

Геометрические формы молекул разнообразны. Так, молекула HF имеет гантелеобразную форму, молекулы  $\text{BeCl}_2$  и  $\text{CO}_2$  – линейную,  $\text{BCl}_3$  и  $\text{SO}_3$  – треугольную,  $\text{CH}_4$  – тетраэдрическую,  $\text{NH}_3$  – тригонально-пирамидальную,  $\text{H}_2\text{O}$  – угловую форму. Для объяснения пространственной конфигурации молекул существует ряд моделей, например, модель гибридизации атомных орбиталей, модель отталкивания валентных электронных пар (модель ОВЭП, или модель Гиллеспи).

Модель отталкивания валентных электронных пар была предложена в 1940 году Н. Сиджвиком и Г. Пауэллом, а в 1957 году усовершенствована Р. Гиллеспи и Р. Найхолмом. Суть этой теории в том, что строение молекулы определяется взаимным отталкиванием  $\sigma$ -связывающих (СЭП) и несвязывающих (НЭП) электронных пар центрального атома. Каждая *связывающая* электронная пара локализована между ядрами центрального и периферического атомов (лиганда). За счет отталкивания связывающие электронные пары располагаются в максимальной удаленности друг от друга. *Несвязывающие* электронные пары принадлежат только центральному атому. В табл. 2.1 по модели ОВЭП на конкретных молекулах показано влияние числа связывающих и несвязывающих электронных пар центрального атома на пространственную конфигурацию молекул типа  $\text{AB}_n$ .

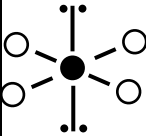

Модель ОВЭП применима для определения строения молекул и ионов, содержащих *p*-элементы, однако она не предназначена для определения конфигурации большинства соединений *d*- и *s*-элементов.

Таблица 2.1



**Расположение электронных пар центрального атома  
и пространственная конфигурация молекул**

Число электронных пар центрального атома в молекуле			Тип молекулы	Пространственная конфигурация молекулы			
Об- щее	СЭП	НЭП		Схематическое изображение		Название	Ва- лент- ный угол
				НЭП показаны	НЭП не показаны		
1	2	3	4	5	6	7	8
2	2	0	AB <sub>2</sub>			Линейная (BeCl <sub>2</sub> )	180°
3	3	0	AB <sub>3</sub>			Треугольная (BF <sub>3</sub> )	120°
	2	1	AB <sub>2</sub> E			Угловая (SnCl <sub>2</sub> )	100°
4	4	0	AB <sub>4</sub>			Тетраэдр (CH <sub>4</sub> )	109,5°
	3	1	AB <sub>3</sub> E			Тригональная пирамида (NH <sub>3</sub> )	107,3°

1	2	3	4	5	6	7	8
	2	2	$AB_2E_2$			Угловая ( $H_2O$ )	$104,5^\circ$
5	5	0	$AB_5$			Тригональная бипирамида ( $PCl_5$ )	$120^\circ$ ; $90^\circ$
	4	1	$AB_4E$			Искажен- ный тетраэдр (дисфеноид) ( $SF_4$ )	$104^\circ$ ; $89^\circ$
	3	2	$AB_3E_2$			Т-образная ( $BrF_3$ )	$188^\circ$ ; $86^\circ$
	2	3	$AB_2E_3$			Линейная ( $XeF_2$ )	$180^\circ$
6	6	0	$AB_6$			Октаэдр ( $SF_6$ )	$90^\circ$
	5	1	$AB_5E$			Квадратная пирамида ( $IF_5$ )	$82^\circ$

1	2	3	4	5	6	7	8
	4	2	$AB_4E_2$			Квадрат ( $XeF_4$ )	$90^\circ$

В табл. 2.1 использованы обозначения:

- – центральный атом (A)
- – периферический атом (B)
-  – несвязывающая электронная пара (E)
-  –  $\sigma$ -связь (связывающая электронная пара).

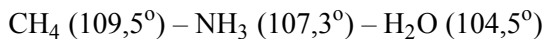
Молекулы типа  $AB_2$  ( $BeCl_2$ ) имеют линейную форму. У молекул типа  $AB_3$  ( $BF_3$ ) и  $AB_2E$  ( $SnCl_2$ ), различающихся отсутствием и наличием несвязывающей электронной пары (E), форма меняется от треугольной до угловой. Правильный тетраэдр соответствует молекулам типа  $AB_4$  ( $CH_4$ ). Если одна из вершин тетраэдра занята несвязывающей электронной парой, то молекула типа  $AB_3E$  ( $NH_3$ ,  $NF_3$ ) приобретает форму тригональной пирамиды. Если две вершины тетраэдра заняты несвязывающими, а две – связывающими электронными парами, значит, молекулы типа  $AB_2E_2$  ( $H_2O$ ,  $OF_2$ ) имеют угловую форму.

При пяти  $\sigma$ -электронных парах центрального атома A возможны молекулы состава  $AB_5$  ( $PCl_5$ ) тригонально-бипирамидальной формы,  $AB_4E$  ( $SF_4$ ) искаженно-тетраэдрической (дисфеноид),  $AB_3E_2$  ( $ClF_3$ ) Т-образной и состава  $AB_2E_3$  ( $XeF_2$ ) линейной формы. Следует отметить, что при тригонально-бипирамидальном расположении электронных пар несвязывающие электронные пары размещают в экваториальной плоскости ( $SF_4$ ,  $ClF_3$ ,  $XeF_2$ ).

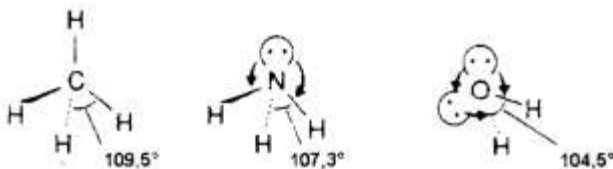
Шести  $\sigma$ -электронным парам атома A отвечают молекулы  $AB_6$  ( $SF_6$ ),  $AB_5E$  ( $IF_5$ ),  $AB_4E_2$  ( $XeF_4$ ), которые имеют геометрическую форму соответственно октаэдрическую, квадратной пирамиды, квадрата. При геометрическом изображении молекул типа  $AB_5E$  ( $IF_5$ ) и  $AB_4E_2$  ( $XeF_4$ ) несвязывающие электронные пары размещают на аксиальной оси.

*Примечание.* Модель Гиллеспи не применима для определения строения частиц типа  $AB_6E$ , например  $[SeCl_6]^{2-}$ ,  $[TeCl_6]^{2-}$ ,  $[BrF_6]^-$ ,  $[PbI_6]^{4-}$ . Это объясняется тем, что у  $p$ -элементов 4 – 6 периодов уменьшается роль внешней  $s$ -электронной пары в образовании химической связи, что приводит к октаэдрическому строению данных частиц. Этот эффект называется стереохимическим эффектом «инертной» пары.

В экспериментально наблюдаемых геометрических формах молекул валентные углы отличаются от теоретически предполагаемых углов. Так, в ряду молекул



уменьшение валентных углов объясняется увеличением числа несвязывающих электронных пар центрального атома, которые имеют больший объем и отталкивают связывающие электронные пары от себя:



В экваториальной плоскости молекулы  $SF_4$  валентный угол между связывающими электронными парами составляет  $104^\circ$  вместо  $120^\circ$  вследствие их отталкивания от экваториальной неподеленной электронной пары, а углы между экваториальными и аксиальными связывающими электронными парами близки к  $90^\circ$  (табл. 2.1). В молекуле  $BrF_3$  валентные углы  $F - Br - F$  равны  $86^\circ$  за счет влияния двух несвязывающих пар электронов на химические связи  $Br - F$ .

При одинаковой конфигурации молекул различие в величинах валентных углов связано с природой периферических атомов. Так, при увеличении электроотрицательности периферического атома уменьшается объем, занимаемый связывающей электронной парой. Этим объясняется уменьшение валентных углов в паре молекул  $NH_3$  ( $107,3^\circ$ ) и  $NF_3$  ( $102^\circ$ ) и паре  $H_2O$  ( $104,5^\circ$ ) и  $OF_2$  ( $103^\circ$ ).

## 2.3. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

В методе молекулярных орбиталей молекула рассматривается как совокупность ядер и электронов, где каждый электрон движется в поле всех ее ядер и электронов. В отличие от описания состояния электрона в атоме атомными  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -орбиталями (АО) состояние электрона в молекуле характеризуют *молекулярными орбиталями* (МО). Их обозначают греческими буквами  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ,  $\phi$ .

Молекулярная орбиталь многоцентровая и делокализованная, является результатом комбинации (перекрывания) атомных орбиталей. МО получается при сложении или вычитании атомных волновых функций двух разных атомов. Если волновые функции атомов А и В, образующих молекулу АВ, обозначить  $\Psi_A$  и  $\Psi_B$ , то их комбинации можно представить:

$$\Psi_+ = c_1\Psi_A + c_2\Psi_B; \quad \Psi_- = c_3\Psi_A - c_4\Psi_B,$$

где  $\Psi_+$ ,  $\Psi_-$  – молекулярные волновые функции,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ ,  $c_4$  – коэффициенты, указывающие долю участия соответствующих атомных орбиталей в образовании молекулярных орбиталей.

При комбинировании двух валентных атомных орбиталей образуются две молекулярные орбитали: связывающая и разрыхляющая. *Связывающая молекулярная орбиталь* (СМО) образуется при сложении волновых функций двух валентных АО и характеризуется повышенной электронной плотностью в пространстве между ядрами, поэтому такая орбиталь энергетически более выгодная, чем атомные орбитали. При вычитании волновых функций двух валентных АО образуется *разрыхляющая молекулярная орбиталь* (РМО). В этом случае электронная плотность концентрируется за ядрами, поэтому подобная орбиталь энергетически менее выгодная, чем исходные атомные орбитали.

Связывающие молекулярные орбитали, образованные перекрыванием атомных орбиталей вдоль линии связи атомов, обозначают как  $\sigma$ -орбитали. Разрыхляющие молекулярные орбитали –  $\sigma^*$ -орбитали. При комбинировании двух  $s$ -АО образуются  $\sigma_s$ -СМО и  $\sigma_s^*$ -РМО. Изложенное можно изобразить в виде *энергетической диаграммы*, где по вертикали откладывают значение энергии  $E$  орбиталей (рис. 2.3).



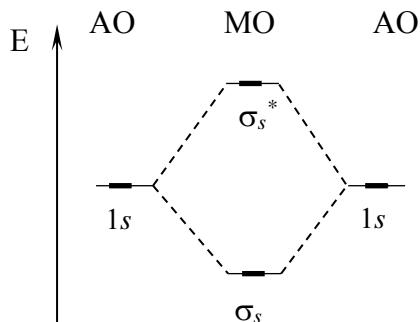


Рис. 2.3. Энергетическая диаграмма  $1s$ -атомных,  $\sigma_s$ - и  $\sigma_s^*$ -молекулярных орбиталей двухатомной гомоядерной молекулы

На диаграмме слева и справа приводят энергетические уровни атомных орбиталей, в середине – уровни молекулярных орбиталей. Уровень энергии связывающей молекулярной орбитали на схеме изображают ниже уровня исходных атомных орбиталей. В случае разрыхляющих молекулярных орбиталей их энергетическое положение на схеме выше исходных атомных орбиталей.

При составлении диаграммы молекулярных орбиталей используют правила:

- число МО в молекуле равно числу валентных АО взаимодействующих атомов;
- валентные электроны атомов распределяют по МО согласно принципу наименьшей энергии, принципу Паули и правилу Хунда.

Теория МО позволяет определить порядок связи, установить зависимость между порядком связи и энергией связи, ее длиной, различить парамагнитные и диамагнитные молекулы.

### 2.3.1. ДВУХАТОМНЫЕ ГОМОЯДЕРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ ЭЛЕМЕНТОВ 1-го и 2-го ПЕРИОДОВ

#### Двухатомные гомоядерные молекулы элементов 1-го периода.

Гомоядерными называют молекулы, состоящие из одного вида атомов. Энергетическую диаграмму (см. рис. 2.3) используют для описания двухъядерных молекулярных частиц типа  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}_2^+$ ,  $\text{He}_2$

(см. примеры 1 – 3, с. 69 – 71). По характеру распределения электронов по молекулярным орбиталям оценивают *порядок связи* (ПС) как полуразность числа связывающих и разрыхляющих электронов:

$$\text{Порядок связи} = \frac{\text{Число связывающих электронов} - \text{Число разрыхляющих электронов}}{2}$$

Пребывание электронов на связывающих МО вызывает упрочнение связи и сокращение ее длины. Наоборот, пребывание электронов на разрыхляющих МО приводит к ослаблению связи и увеличению межъядерного расстояния.

Кроме того, по изменению распределения электронов можно предсказать изменение энергии и длины связи в молекуле:

1) удаление электрона со связывающей или добавление электрона на разрыхляющую МО уменьшает порядок связи в частице на величину 0,5, приводит к ослаблению связи ( $E_{\text{св}}$  уменьшается) и увеличению межъядерного расстояния;

2) удаление электрона с разрыхляющей МО вызывает упрочнение связи и сокращение ее длины.

### **Двухатомные гомоядерные молекулы элементов 2-го периода.**

В двухатомных молекулах элементов 2-го периода в образовании молекулярных орбиталей участвуют валентные  $2s$ - и  $2p$ -орбитали каждого атома, т. е. всего восемь атомных орбиталей. При условии, что за межъядерную ось молекулы принята ось  $z$ , комбинации из  $2s$ -орбиталей (как и  $1s$ -орбиталей) приводят к образованию двух молекулярных орбиталей:  $\sigma_s$  и  $\sigma_s^*$ . Перекрывание  $2p_z$ -орбиталей (вытянуты вдоль оси  $z$ ) приводит к связывающей  $\sigma_z$ -орбитали и разрыхляющей  $\sigma_z^*$ -орбитали. Комбинации двух  $p_x$ -АО и двух  $p_y$ -АО, перпендикулярных линии связи, дают две связывающие  $\pi_x$ - и  $\pi_y$ -орбитали и две разрыхляющие  $\pi_x^*$ - и  $\pi_y^*$ -орбитали.

Согласно молекулярным спектрам порядку возрастания энергии молекулярных орбиталей двухатомных молекул элементов второго периода соответствуют энергетические диаграммы, приведенные на рис. 2.4. Диаграмму, изображенную на рис. 2.4а, используют для описания молекул  $O_2$ ,  $F_2$  и частицы  $Ne_2$  элементов, расположенных в конце периода (см. пример 4, с. 71). Диаграмма, представленная на

рис. 2.4б, строится для молекул  $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$  элементов начала периода (см. пример 5, с. 73).

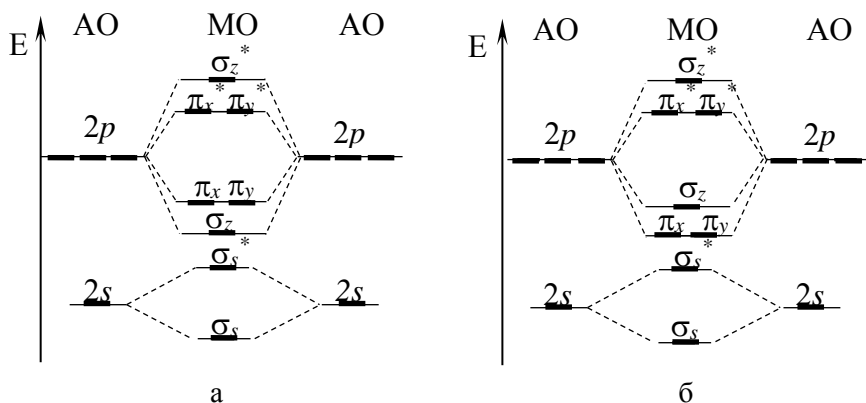


Рис. 2.4. Энергетические диаграммы  $s$ - и  $p$ -атомных,  $\sigma$ - и  $\pi$ -молекулярных орбиталей двухатомных гомоядерных молекул при значительном (а) и незначительном (б) энергетическом различии  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей

### 2.3.2. ЭНЕРГИЯ ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЫ

Ионизация молекулы представляет собой процесс удаления из молекулы электрона с самой высокой энергией. В двухатомной молекуле связывающие электроны заселяют орбитали, энергетически более выгодные, чем исходные атомные орбитали. Они связаны с ядрами молекулы прочнее, чем в атомах. Поэтому при удалении электрона с верхней *связывающей* МО энергия ионизации молекулы будет больше энергии ионизации атома. Разрыхляющие электроны, наоборот, располагаются на энергетически менее выгодных молекулярных орбиталях по сравнению с атомными орбиталями. Они слабее связаны с ядрами молекулы, чем с ядрами свободных атомов. Отсюда, при удалении электрона с верхней *разрыхляющей* МО энергия ионизации молекулы будет меньше, чем энергия ионизации атома (см. пример 7, с. 74).

### 2.3.3. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЫ

Характер распределения электронов по молекулярным орбиталям объясняет магнитные свойства молекулы. В соответствии с магнитными свойствами различают парамагнитные и диамагнитные вещества. У *парамагнитных веществ* имеются непарные (неспаренные) электроны, у *диамагнитных веществ* все электроны спарены.

В молекуле кислорода два неспаренных электрона, которые придают кислороду парамагнитные свойства. Доказать парамагнетизм  $O_2$  можно действием магнитного поля на пробирку с жидким кислородом. При наложении магнитного поля пробирка с образцом вытягивается в пространство между полюсами магнита. Молекулы фтора, азота неспаренных электронов не имеют, следовательно, они диамагнитны.

Значения энергии связи (энергии диссоциации), длины связи двухатомных молекул и ионов приведены в табл. П8.

## ПРАКТИКА К ГЛАВЕ 2

### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ К РАЗДЕЛУ 2.2

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ КОНФИГУРАЦИИ МОЛЕКУЛ И ИОНОВ В СООТВЕТСТВИИ С МОДЕЛЬЮ ОТТАЛКИВАНИЯ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР

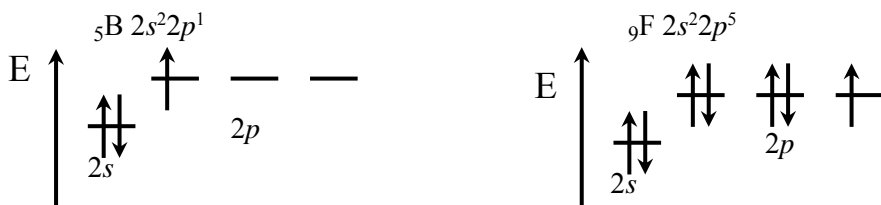
**Алгоритм определения пространственной конфигурации молекул с одинарными  $\sigma$ -связями.** Установление конфигурации молекул, не содержащих в качестве периферических атомов кислород, сводится к определению общего числа валентных электронных пар – связывающих (СЭП или  $\sigma$ -связей) и несвязывающих (НЭП). При этом необходимо учитывать, что в образовании химической связи участвуют все валентные электроны центрального атома и неспаренные электроны периферических атомов. Ковалентная связь в молекуле образуется по обменному механизму.

**Пример 1.** Определите пространственную конфигурацию молекулы  $\text{BF}_3$ .

**Решение**

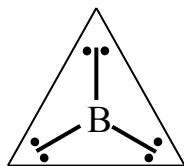
1. Выделяют в молекуле центральный (В) и периферические (F) атомы. Центральный атом в молекуле находится в единственном числе.

2. Составляют валентную электронную конфигурацию и схему распределения валентных электронов центрального атома бора и периферического атома фтора:



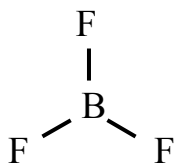
3. Определяют число валентных электронов, участвующих в образовании химической связи в молекуле  $\text{BF}_3$ : от атома бора три валентных электрона и от каждого атома фтора по одному неспаренному электрону. Всего шесть электронов.

4. Определяют общее число валентных электронных пар ВЭП:



$$\text{ВЭП} = \frac{6}{2} = 3.$$

5. Определяют пространственное расположение электронных пар. Три электронные пары располагаются вокруг атома бора в вершинах плоского треугольника (см. табл. 2.1)



6. Определяют пространственную конфигурацию молекулы. Все три электронные пары являются связывающими, так как каждая из них связывает ядро атома бора с ядром атома фтора.

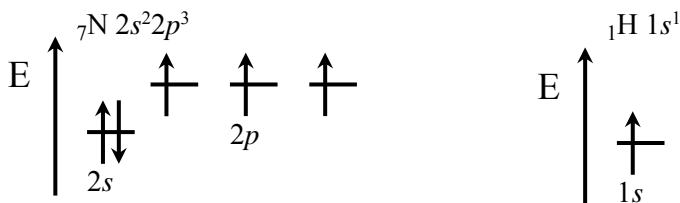
Таким образом, молекула  $\text{BF}_3$  имеет строение плоского треугольника.

**Пример 2.** Определите пространственную конфигурацию молекулы  $\text{NH}_3$ .

**Решение**

1. Выделяют в молекуле центральный (N) и периферические (H) атомы.

2. Составляют валентную электронную конфигурацию и схему распределения валентных электронов центрального атома азота и периферического атома водорода:

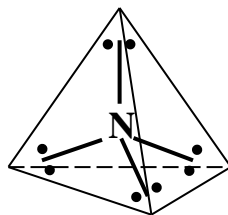


3. Определяют число электронов, участвующих в образовании химической связи в молекуле  $\text{NH}_3$ : от атома азота пять валентных электронов и от каждого атома водорода по одному неспаренному электрону. Всего восемь электронов.

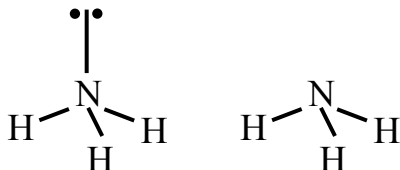
4. Определяют общее число валентных электронных пар ВЭП:

$$\text{ВЭП} = \frac{8}{2} = 4.$$

5. Определяют пространственное расположение электронных пар. Четыре электронные пары располагаются вокруг атома азота в вершинах тетраэдра (см. табл. 2.1).



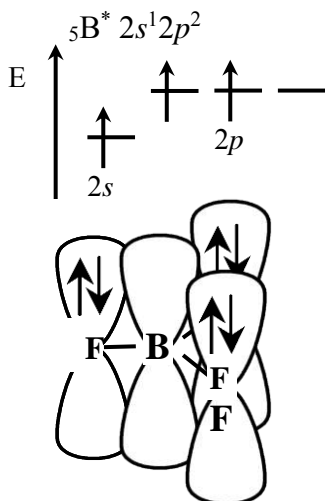
6. Определяют пространственную конфигурацию молекулы. Три электронные пары являются связывающими, так как каждая из них связывает ядро атома азота с ядром атома водорода. Четвертая электронная пара — несвязывающая, она принадлежит только атому азота.



Таким образом, молекула  $\text{NH}_3$  имеет строение тригональной пирамиды.

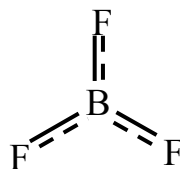
**Алгоритм определения пространственной конфигурации молекул с кратными связями.** Кратные связи между двумя атомами в молекуле образуются при наложении одной  $\sigma$ -связи и одной или двух  $\pi$ -связей, а также одной  $\sigma$ -связи и делокализованной  $\pi$ -связи, образованной по донорно-акцепторному механизму.

**Пример 3.** Определите возможность образования кратной связи в молекуле  $\text{BF}_3$ .



**Решение.** У атома бора в возбужденном состоянии ( $B^*$ ) три валентные орбитали используются на образование  $\sigma$ -связей с тремя атомами фтора, и одна валентная  $2p$ -орбиталь остается вакантной. Следовательно, молекула  $\text{BF}_3$  выступает акцептором электронной пары (см. пример 1, с. 60).

В этой молекуле атом бора может использовать свои валентные возможности в отсутствие дополнительного донора электронной пары. Три атома фтора, окружающие атом бора, обладают заполненными валентными  $p$ -орбиталями, направленными в пространстве параллельно вакантной  $2p$ -орбитали бора. Это приводит к одновременному перекрыванию всех четырех  $p$ -орбиталей и образованию *делокализованной  $\pi$ -связи* (обозначено пунктирной линией), охватывающей ядра четырех атомов.  $\pi$ -Связь образуется по донорно-акцепторному механизму. Вследствие делокализованной  $\pi$ -связи порядок связи  $B - F$  составляет 1,33. Связь  $B - F$  становится кратной (порядок связи больше единицы). Это упрочняет связь  $B - F$  и делает ее короче, что согласуется с экспериментальными данными: длина связи  $B - F$  в молекуле  $\text{BF}_3$  короче (0,129 нм), чем в ионе  $\text{BF}_4^-$  (0,143 нм).

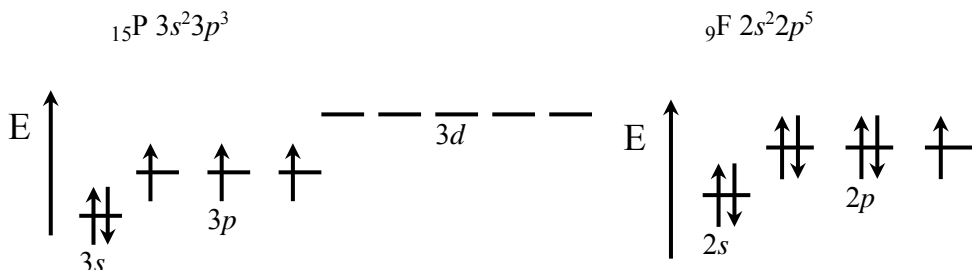


**Алгоритм определения пространственной конфигурации ионов.** Для предсказания пространственной конфигурации ионов, не содержащих периферических атомов кислорода, выполняют ряд последовательных действий.

**Пример 4.** Определите пространственную конфигурацию иона  $\text{PF}_6^-$ .

**Решение**

1. Выделяют в ионе центральный (Р) и периферические (F) атомы.
2. Составляют валентную электронную конфигурацию и схему распределения валентных электронов центрального атома фосфора и периферического атома фтора:

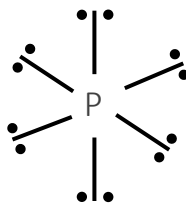


3. Определяют число электронов, участвующих в образовании химической связи в ионе  $\text{PF}_6^-$ : от атома фосфора пять валентных электронов, от каждого атома фтора по одному неспаренному электрону и один электрон за счет заряда иона, равного 1-. Всего 12 электронов.

4. Определяют общее число валентных электронных пар ВЭП:

$$\text{ВЭП} = \frac{12}{2} = 6.$$

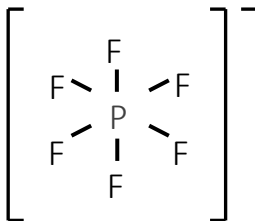
5. Определяют пространственное расположение электронных пар. Шесть электронных пар располагаются вокруг атома фосфора в вершинах октаэдра (см. табл. 2.1).



6. Определяют пространственную конфигурацию иона. Шесть электронных пар являются связывающими, так как каждая из них связывает ядро атома фосфора с ядром атома фтора.



Таким образом,  $\text{PF}_6^-$  имеет октаэдрическое строение. Указав заряд иона, записывают



**Пример 5.** Определите пространственную конфигурацию и предложите механизм образования ковалентной связи в ионе  $\text{BF}_4^-$ .

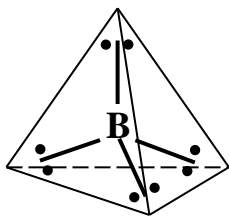
**Решение.** В примере 1 (см. с. 60) рассмотрено строение молекулы  $\text{BF}_3$ , поэтому в данном примере используется краткий алгоритм решения:

1. Определяют число электронов, участвующих в образовании химической связи в ионе  $\text{BF}_4^-$ : от атома бора три валентных электрона, от каждого атома фтора по одному неспаренному электрону и один электрон за счет заряда иона, равного 1-. Всего 8 электронов.

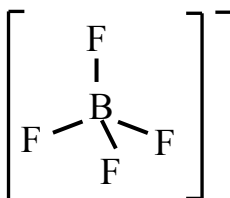
2. Определяют общее число валентных электронных пар ВЭП:

$$\text{ВЭП} = \frac{8}{2} = 4.$$

3. Определяют пространственное расположение электронных пар. Четыре электронные пары располагаются вокруг атома бора в вершинах тетраэдра (см. табл. 2.1).



4. Определяют пространственную конфигурацию иона. Четыре электронных пары являются связывающими, так как каждая из них связывает ядро атома бора с ядром атома фтора. Таким образом, ион  $\text{BF}_4^-$  имеет тетраэдрическое строение. Строение изображают, указав заряд иона.



5. Рассматривают механизм образования ковалентной связи в ионе  $\text{BF}_4^-$ . В соответствии с числом неспаренных электронов атом В в молекуле  $\text{BF}_3$  (см. пример 1, с. 60) образует три ковалентные связи по обменному механизму с атомами фтора. При этом атом бора имеет свободную орбиталь, за

счет которой может выступать как акцептор электронной пары. Присоединение донора фторид-иона  $F^-$  к молекуле  $BF_3$  сопровождается образованием четвертой ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму и образованием аниона  $BF_4^-$ . Несмотря на различие в механизме образования связей, все четыре связи B – F равноценны по длине и энергии.

**Алгоритм определения пространственной конфигурации молекул, в которых периферическими являются атомы кислорода.**

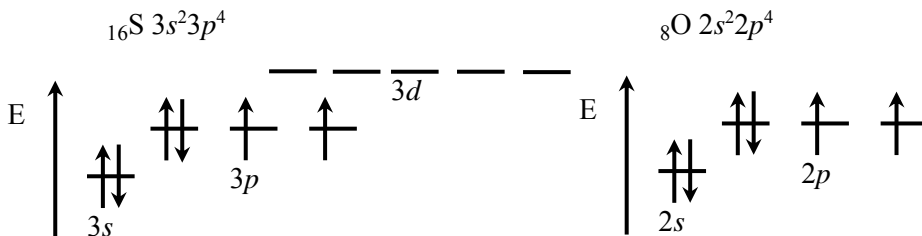
Условно принимается, что каждый атом кислорода за счет двух неспаренных электронов образует с центральным атомом две связи ( $\sigma + \pi$ ), при этом  $\pi$ -связь не влияет на расположение электронных пар в пространстве и, следовательно, на форму молекулы. В действительности порядок связи нередко, особенно в оксоанионах, выражается нецелочисленной величиной. Например, вследствие делокализации  $\pi$ -связи порядок связи C – O в анионе  $CO_3^{2-}$  составляет 1,33, в ионе  $ClO_4^-$  он равен 1,5.

**Пример 6.** Определите пространственную конфигурацию молекулы  $SO_2$ .

**Решение**

1. Выделяют в молекуле центральный (S) и периферические (O) атомы.

2. Составляют валентную электронную конфигурацию и схему распределения валентных электронов центрального атома серы и периферического атома кислорода:



3. Определяют число валентных электронов в молекуле  $SO_2$ , которые участвуют в образовании химической связи: от атома серы

шесть валентных электронов и от каждого атома кислорода по два неспаренных электрона. Всего 10 электронов.

4. Определяют общее число валентных электронных пар ВЭП:

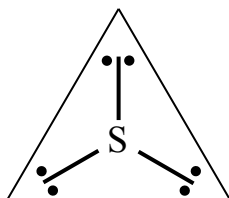
$$\text{ВЭП} = \frac{10}{2} = 5.$$

В молекулах, содержащих периферические атомы кислорода, в общее число валентных электронных пар ВЭП входят:

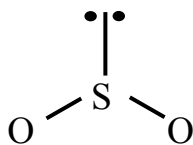
$$\text{ВЭП} = \sigma\text{-связи (СЭП)} + \text{НЭП} + \pi\text{-связи}.$$

Поскольку пространственная конфигурация молекулы определяется только числом связывающих и несвязывающих электронных пар, то из общего числа электронных пар вычитают число  $\pi$ -связей, образованных двумя атомами кислорода:

$$\text{ВЭП (без } \pi\text{-связей)} = 5 - 2 = 3.$$



5. Определяют пространственное расположение электронных пар ( $\sigma$ -связи + НЭП). Три электронные пары располагаются вокруг атома серы в вершинах плоского треугольника (см. табл. 2.1).



6. Определяют пространственную конфигурацию молекулы. Две электронные пары – связывающие, так как каждая из них связывает ядро атома серы с ядром атома кислорода. Третья электронная пара принадлежит только атому серы и является несвязывающей.



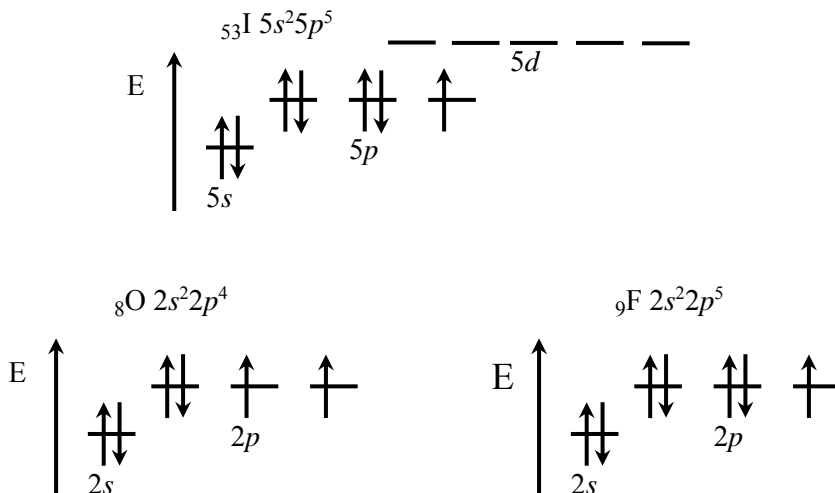
Таким образом, молекула  $\text{SO}_2$  имеет угловое строение. В молекуле  $\text{SO}_2$   $\pi$ -связи обозначают пунктирной линией.

**Пример 7.** Определите пространственную конфигурацию молекулы  $\text{IOF}_5$ .

**Решение**

1. Выделяют в молекуле центральный и периферические атомы. В молекуле из атомов трех элементов центральным является атом более электроположительного элемента (в формуле – первый слева). В молекуле  $\text{IOF}_5$  центральный – атом йода (I), периферические – атом кислорода (O) и пять атомов фтора (F).

2. Составляют валентную электронную конфигурацию центрального атома йода и периферических атомов кислорода и фтора:



3. Определяют число валентных электронов в молекуле  $\text{IOF}_5$ , которые участвуют в образовании химической связи: от атома йода семь валентных электронов, два неспаренных электрона атома кислорода и от каждого атома фтора по одному неспаренному электрону. Всего 14 электронов.

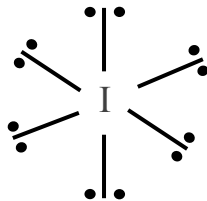
4. Определяют общее число валентных электронных пар ВЭП:

$$\text{ВЭП} = \frac{14}{2} = 7.$$

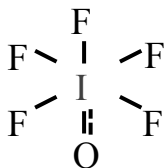
5. Определяют ВЭП (без  $\pi$ -связей). Из общего числа электронных пар вычитается  $\pi$ -связь, которая принадлежит атому кислорода:

$$\text{ВЭП (без } \pi\text{-связей)} = 7 - 1 = 6.$$

6. Определяют пространственное расположение электронных пар ( $\sigma$ -связи + НЭП). Шесть электронных пар располагаются вокруг атома йода в вершинах октаэдра (см. табл. 2.1).



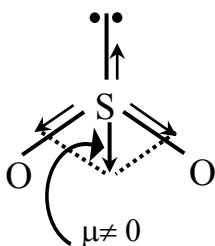
7. Определяют пространственную конфигурацию молекулы.



Шесть электронных пар являются связывающими, так как каждая из них связывает ядро атома йода с ядром атома кислорода и ядрами пяти атомов фтора. Таким образом, молекула  $\text{IOF}_5$  имеет октаэдрическое строение. На схеме пунктирной линией обозначают  $\pi$ -связь между центральным (I) и периферическим (O) атомами.

**Определение полярности молекулы.** Один из признаков полярности молекулы – наличие несвязывающей электронной пары. Как правило, суждение о полярности молекулы высказывается после определения ее строения.

**Пример 8.** Определите, является ли молекула  $\text{SO}_2$  полярной.



**Решение.** Молекула  $\text{SO}_2$  состоит более чем из

двух атомов, и ее дипольный момент необходимо рассчитывать как сумму векторов, направленных вдоль связей  $\text{S} - \text{O}$ . Дипольные моменты связей  $\text{S} - \text{O}$  направлены к более электроотрицательным атомам кислорода. Они имеют равные длины (одинаковые периферические атомы) и направлены друг к другу под углом меньше  $180^\circ$ . По правилу параллелограмма складывают дипольные моменты

связей. Суммарный вектор связей  $\text{S} - \text{O}$  больше вектора неподеленной электронной пары и направлен от нее в противоположную сторону.

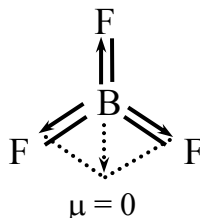
Следовательно, молекула в целом обладает дипольным моментом и является полярной. Экспериментальная величина дипольного момента  $\text{SO}_2$  равна 1,61 Д.

**Пример 9.** Определите, является ли молекула  $\text{BF}_3$  полярной.

**Решение.** Определяют пространственное строение молекулы  $\text{BF}_3$  (см. пример 1, с. 60). Молекула состоит из более чем двух атомов, поэтому ее дипольный момент равен сумме векторов дипольных моментов, направленных вдоль трех связей  $\text{B} - \text{F}$ . Дипольные моменты связей  $\text{B} - \text{F}$  направлены к атомам фтора как к более

электроотрицательным, чем атом бора. Они имеют равные длины и направлены друг к другу под углом  $120^\circ$ .

По правилу параллелограмма складывают сначала дипольные моменты двух из трех связей  $B - F$ , затем добавляют к полученному вектору дипольный момент третьей связи  $B - F$ . Результат такого сложения равен нулю. Несмотря на то что каждая из связей  $B - F$  полярная, молекула  $BF_3$  в целом неполярна.



## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ К РАЗДЕЛУ 2.3

### ДИАГРАММЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ МОЛЕКУЛ И ИОНОВ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ 1-го И 2-го ПЕРИОДОВ

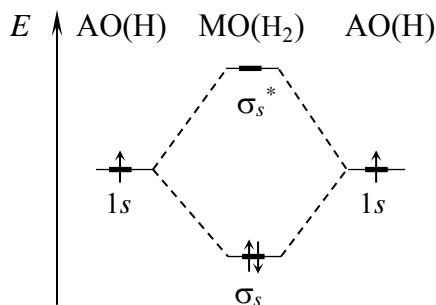
**Пример 1.** Пользуясь методом МО, опишите молекулу  $H_2$ :

- постройте энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей молекулы;
- распределите валентные электроны по энергетическим уровням молекулы на диаграмме;
- определите порядок связи в молекуле;
- составьте электронную конфигурацию молекулы в основном состоянии;
- установите, пара- или диамагнитная молекула.

**Решение.** В молекуле водорода два электрона. Согласно принципу наименьшей энергии и принципу Паули два электрона с противоположными спинами заселяют  $\sigma_s$ -орбиталь.

Энергия двух электронов на  $\sigma_s$ -связывающей МО ниже, чем у тех же электронов на  $1s$ -орбиталях изолированных атомов. Поэтому молекула  $H_2$  более устойчива, чем два изолированных атома водорода.

$$ПС = \frac{2 - 0}{2} = 1.$$



Электронная конфигурация молекулы  $\text{H}_2$  в основном состоянии:  $\text{H}_2 [\sigma_s^2]$ . Молекула  $\text{H}_2$  неспаренных электронов не имеет, следовательно, она диамагнитна.

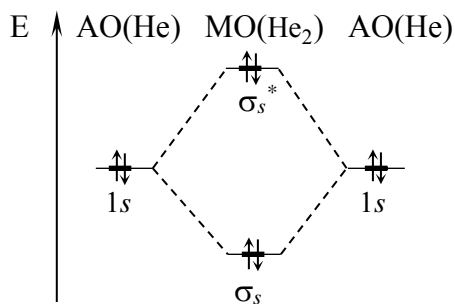
**Пример 2.** Пользуясь методом МО, опишите частицу  $\text{He}_2$ :

– постройте энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей частицы;

– распределите валентные электроны по энергетическим уровням частицы на диаграмме;

– определите порядок связи в частице.

**Решение.** В частице из двух атомов гелия четыре электрона: два находятся на связывающей и два – на разрыхляющей орбиталях:



$$\text{ПС} = \frac{2-2}{2} = 0.$$

Молекулы гелия в основном состоянии не существует, так как число связывающих и разрыхляющих электронов одинаковое, и порядок связи равен нулю.

**Пример 3.** Пользуясь методом МО, опишите молекулу и молекулярные ионы:  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}_2^+$ . По характеру заполнения электронами молекулярных орбиталей определите порядки связей в частицах, приведите значения энергий связи, межъядерных расстояний (см. табл. П8).

**Решение.** Сопоставляют значения энергий связи и длины связей в частицах  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}_2^+$ :

	$\text{H}_2^+$	$\text{H}_2$	$\text{He}_2^+$
Молекулярные орбитали			
$\sigma_s^*$	—	—	$\uparrow$
$\sigma_s$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Порядок связи	0,5	1	0,5
Энергия связи, $E_{\text{св}}$ , кДж/моль	255,7	435	230
Межъядерное расстояние (длина связи) $d$ , нм.	0,106	0,074	0,108

В ряду  $\text{H}_2^+ - \text{H}_2 - \text{He}_2^+$  по мере заполнения электронами связывающей орбитали порядок связи и энергия связи частиц ( $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_2$ ) возрастают, с появлением же электрона на разрыхляющей орбитали (частица  $\text{He}_2^+$ ), наоборот, уменьшаются. Межъядерное расстояние вначале уменьшается, а затем увеличивается. При одном и том же порядке связи (частицы  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{He}_2^+$ ) устойчивее та частица ( $\text{H}_2^+$ ), у которой меньше электронов на разрыхляющей орбитали.

**Пример 4.** Пользуясь методом МО, опишите молекулу  $\text{F}_2$ :

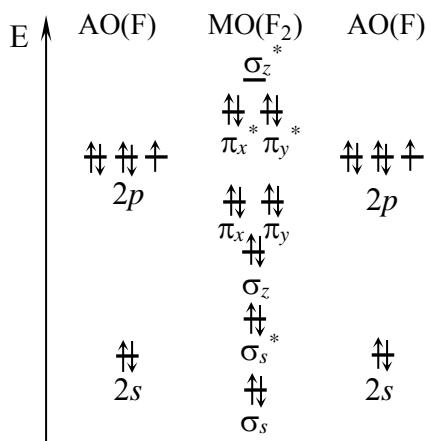
– постройте энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей молекулы;



- распределите валентные электроны по энергетическим уровням молекулы на диаграмме;
- определите порядок связи в молекуле;
- составьте электронную конфигурацию молекулы в основном состоянии;
- установите, пара- или диамагнитна молекула.

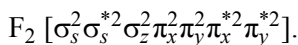
**Решение.** Для выяснения распределения электронов по орбиталям в молекуле  $F_2$  используют энергетическую диаграмму, представленную на рис. 2.4а.

В молекуле  $F_2$  четырнадцать валентных электронов. Распределение электронов подчиняется принципу наименьшей энергии, принципу Паули и правилу Хунда:



$$ПС = \frac{8 - 6}{2} = 1.$$

Электронная конфигурация молекулы  $F_2$  в основном состоянии:

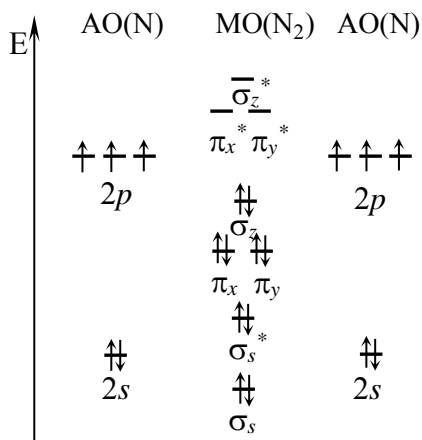


Молекула  $F_2$  неспаренных электронов не имеет, следовательно, она диамагнитна.

**Пример 5.** Пользуясь методом МО, опишите молекулу  $N_2$ :

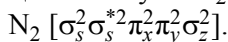
- постройте энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей молекулы;
- распределите валентные электроны по энергетическим уровням молекулы на диаграмме;
- определите порядок связи в молекуле;
- составьте электронную конфигурацию молекулы в основном состоянии;
- установите, пара- или диамагнитна молекула.

**Решение.** В молекуле  $N_2$  десять валентных электронов. Заполнение молекулярных орбиталей  $N_2$  валентными электронами проводят в соответствии с энергетической диаграммой, представленной на рис. 2.4б. По распределению электронов определяют порядок связи, составляют электронную конфигурацию молекулы в основном состоянии и оценивают ее магнитные свойства:



$$ПС = \frac{8 - 2}{2} = 3.$$

Электронная конфигурация молекулы  $N_2$  в основном состоянии:



Молекула  $N_2$  неспаренных электронов не имеет, следовательно, она диамагнитна.

**Пример 6.** Пользуясь методом МО, опишите молекулы  $\text{Li}_2$ ,  $\text{B}_2$ :

- составьте электронную конфигурацию каждой молекулы;
- определите порядок связи в каждой молекуле;
- сравните порядки и энергии связи (см. табл. П8) и объясните, какая из молекул наиболее устойчивая и почему.

**Решение.** В молекуле  $\text{Li}_2$  два валентных электрона, поэтому в основном состоянии молекула имеет электронную конфигурацию  $\text{Li}_2 [\sigma_s^2 \sigma_s^*]$  и порядок связи, равный 1. В молекуле  $\text{B}_2$  шесть валентных электронов, электронная конфигурация молекулы в основном состоянии  $\text{B}_2 [\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^1 \pi_y^1]$  и порядок связи равен 1. Согласно табл. П8 в молекуле  $\text{Li}_2$  энергия связи 99 кДж/моль, в молекуле  $\text{B}_2$  она равна 276 кДж/моль, следовательно, из двух молекул более устойчивая  $\text{B}_2$ . При одном и том же порядке связи энергия связи молекулы  $\text{B}_2$  значительно больше. Этот эффект объясняется большим положительным зарядом ядра атома бора, и как следствие более сильным взаимодействием с электронами, благодаря чему энергия связи возрастает.

**Пример 7.** Приведите значение энергии ионизации молекулы  $\text{N}_2$  (см. табл. П9) и атома N (см. табл. П5). Объясните разницу в значениях энергий ионизации, используя диаграмму МО молекулы  $\text{N}_2$ .

**Решение.** Энергия ионизации затрачивается на отрыв электрона от атома или молекулы в их основном состоянии. Так, энергия ионизации молекулы  $\text{N}_2$  равна 15,58 эВ, а энергия ионизации атома азота составляет 14,53 эВ. В молекуле азота электрон удаляется с верхней  $\sigma_z$ -связывающей МО (см. пример 5, с. 73). В атоме азота электрон удаляется с  $2p$ -орбитали, энергия которой выше  $\sigma_z$ -связывающей МО. Чем выше энергия орбитали, с которой удаляется электрон, тем менее устойчиво состояние электрона и, следовательно, требуется меньше энергии для его отрыва. Таким образом, энергия ионизации молекулы с верхней занятой связывающей МО больше, чем энергия ионизации свободного атома.

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА К ГЛАВЕ 2

### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛУ 2.2

1. Перечислите основные параметры, характеризующие химическую связь. Дайте определение каждого из них.
2. Что характеризует энергия связи и энергия диссоциации молекулы? В каком случае они равны? Приведите примеры таких молекул.
3. Обсудите график на рис. 2.1. Что характеризует глубина минимума и что означает  $d_{\text{H-H}}$ , приведенные на графике?
4. Как изменяется полная энергия молекулы при ее образовании из атомов и почему?
5. Изобразите расположение двух, трех, четырех, пяти и шести электронных пар вокруг центрального атома и в каждом случае назовите геометрическую форму молекулы.
6. Приведите определение связывающей и несвязывающей электронной пары. Какая электронная пара имеет больший объем? Ответ обоснуйте.
7. Как изменяется валентный угол с увеличением числа несвязывающих электронных пар в молекуле и чем это объясняется? Приведите примеры молекул с различным числом несвязывающих электронных пар.
8. Выполните задания А, Б, В в вариантах, представленных в табл. 2.2:

*Задание А.* Определите пространственную конфигурацию молекулы по методу отталкивания валентных электронных пар, отвечая на следующие вопросы:

- 1) Сколько электронов принимают участие в образовании химической связи в молекуле ... ?
- 2) Сколько валентных электронных пар в молекуле ... ?
- 3) Сколько  $\pi$ -связей в молекуле ... ?
- 4) Каково пространственное расположение электронных пар?
- 5) Сколько связывающих электронных пар в молекуле ... ?
- 6) Сколько несвязывающих электронных пар в молекуле ... ?
- 7) Какова пространственная конфигурация молекулы ... ?
- 8) Полярна или неполярна молекула ... ?

*Задание Б.* Используя метод отталкивания валентных электронных пар, объясните структурное различие двух молекул и определите, какая из молекул полярная.

*Задание В.* Определите пространственную конфигурацию и предложите механизм образования ковалентной связи в ионе.

Таблица 2.2

**Варианты заданий А, Б, В**

Вариант	Задание А	Задание Б		Задание В
1	2	3	4	5
1	$\text{IOF}_5$	$\text{SCl}_4$	$\text{CCl}_4$	$\text{BH}_4^-$
2	$\text{TeCl}_6$	$\text{BF}_3$	$\text{NF}_3$	$\text{BeH}_4^{2-}$
3	$\text{SbCl}_5$	$\text{ICl}_3$	$\text{BCl}_3$	$\text{AlI}_4^-$
4	$\text{SOBr}_2$	$\text{PF}_3$	$\text{BF}_3$	$\text{AlCl}_4^-$
5	$\text{AsCl}_3$	$\text{SO}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{SnF}_6^{2-}$
6	$\text{SiCl}_4$	$\text{ClF}_3$	$\text{BF}_3$	$\text{PH}_4^+$
7	$\text{SO}_2\text{Cl}_2$	$\text{PCl}_3$	$\text{BCl}_3$	$\text{PF}_6^-$
8	$\text{PBr}_3$	$\text{SeF}_4$	$\text{XeF}_4$	$\text{NH}_4^+$
9	$\text{COCl}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{BeH}_2$	$\text{AlF}_5^{2-}$
10	$\text{TeBr}_4$	$\text{BI}_3$	$\text{PH}_3$	$\text{PbCl}_6^{2-}$
11	$\text{BI}_3$	$\text{OF}_2$	$\text{XeF}_2$	$\text{SnCl}_6^{2-}$
12	$\text{BeCl}_2$	$\text{IF}_5$	$\text{PF}_5$	$\text{PbBr}_4^{2-}$
13	$\text{SO}_3$	$\text{SnCl}_4$	$\text{SeCl}_4$	$\text{PF}_6^-$
14	$\text{NO}_2\text{Cl}$	$\text{SCl}_2$	$\text{BeCl}_2$	$\text{SiF}_6^{2-}$
15	$\text{CO}_2$	$\text{SF}_4$	$\text{SiF}_4$	$\text{PbI}_4^{2-}$
16	$\text{SeF}_6$	$\text{BrCl}_3$	$\text{Cl}_3\text{N}$	$\text{BeF}_4^{2-}$
17	$\text{AsH}_3$	$\text{CF}_4$	$\text{XeF}_4$	$\text{SbBr}_6^-$
18	$\text{SiCl}_4$	$\text{PF}_3$	$\text{BrF}_3$	$\text{SnBr}_6^{2-}$
19	$\text{SeF}_6$	$\text{BF}_3$	$\text{PCl}_3$	$\text{AlF}_4^-$
20	$\text{POF}_3$	$\text{BI}_3$	$\text{AsH}_3$	$\text{SnI}_6^{2-}$
21	$\text{XeO}_3$	$\text{TeCl}_4$	$\text{SnCl}_4$	$\text{SbF}_6^-$

1	2	3	4	5
22	$\text{ClF}_5$	$\text{SO}_3$	$\text{XeO}_3$	$\text{BH}_4^-$
23	$\text{PBr}_3$	$\text{SF}_4$	$\text{CF}_4$	$\text{AsCl}_6^-$
24	$\text{SOCl}_2$	$\text{BrF}_3$	$\text{NF}_3$	$\text{GeCl}_6^{2-}$
25	$\text{BBr}_3$	$\text{SiCl}_4$	$\text{SCl}_4$	$\text{AlF}_6^{3-}$
26	$\text{H}_2\text{Se}$	$\text{XeF}_4$	$\text{SF}_4$	$\text{PbCl}_4^{2-}$
27	$\text{PCl}_5$	$\text{SiBr}_4$	$\text{SBr}_4$	$\text{AsF}_6^-$
28	$\text{PCl}_2\text{F}_3$	$\text{SO}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{GeF}_6^{2-}$
29	$\text{PI}_3$	$\text{TeF}_4$	$\text{SiF}_4$	$\text{AlBr}_4^-$
30	$\text{TeF}_6$	$\text{SeO}_3$	$\text{BiF}_3$	$\text{AlH}_4^-$

### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛУ 2.3

1. Приведите схемы образования молекулярных орбиталей и их обозначения при перекрывании: а) двух  $1s$ -атомных орбиталей; б) двух  $2s$ -атомных орбиталей; в) двух  $2p_z$ -атомных орбиталей. В чем состоит различие образуемых МО? За межъядерную ось молекулы примите ось  $z$ .
2. Обсудите понятия «связывающая» и «разрыхляющая молекулярная орбиталь», рассмотрите схемы образования молекулярных орбиталей и их обозначения при перекрывании двух  $2p_y$ - и  $2p_x$ -атомных орбиталей. За межъядерную ось молекулы примите ось  $z$ .
3. Перекрывание каких атомных орбиталей элементов 2-го периода приводит к образованию  $\sigma$ - и  $\sigma^*$ -молекулярных орбиталей, если осью, соединяющей атомы, является ось  $z$ ?
4. Используя диаграмму МО молекулы  $\text{O}_2$ , объясните, какая из частиц – молекула  $\text{O}_2$  или атом  $\text{O}$  – имеет большую энергию ионизации. Для подтверждения ответа приведите энергии ионизации молекулы  $\text{O}_2$  (см. табл. П9) и атома  $\text{O}$  (см. табл. П5).
5. Выполняется с использованием вариантов задания, представленных в табл. 2.3. Пользуясь методом МО:

- постройте энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей частицы;
- распределите валентные электроны по энергетическим уровням частицы на диаграмме;
- определите порядок связи в частице;
- составьте электронную конфигурацию каждой частицы в основном состоянии;
- установите, пара- или диамагнитна частица;
- сравните порядки и энергии связи (энергии диссоциации) (см. табл. П8) и объясните, какая из частиц наиболее устойчивая и почему.

Таблица 2.3

**Варианты задания**

Вариант	Молекулы и молекулярные ионы			Вариант	Молекулы и молекулярные ионы		
1	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	16	B <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>
2	Li <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	17	H <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Li <sub>2</sub> <sup>+</sup>
3	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	18	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub>
4	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	19	C <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
5	F <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	20	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>
6	Li <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Br <sub>2</sub> <sup>-</sup>	21	O <sub>2</sub>	He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	B <sub>2</sub>
7	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> <sup>-</sup>	22	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>
8	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> <sup>-</sup>	23	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> <sup>-</sup>
9	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	24	B <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>
10	F <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	F <sub>2</sub> <sup>-</sup>	25	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> <sup>-</sup>
11	Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Br <sub>2</sub> <sup>-</sup>	26	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> <sup>-</sup>
12	O <sub>2</sub>	He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Li <sub>2</sub> <sup>+</sup>	27	Li <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
13	C <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> <sup>-</sup>	28	F <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	F <sub>2</sub> <sup>-</sup>
14	H <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	29	Br <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>
15	N <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	30	F <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Br <sub>2</sub> <sup>-</sup>

## Глава 3

### АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ

#### Важнейшие понятия

✓ Молекулярные кристаллы, атомные кристаллы, ионные кристаллы. Кристаллогидраты, кристаллизационная вода.

✓ Дисперсные системы, коллоидные растворы, истинные растворы, растворимость вещества, растворитель, насыщенный раствор, ненасыщенный раствор, пересыщенный раствор, разбавленные растворы, концентрированные растворы. Концентрация раствора, массовая доля растворенного вещества, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, мольная доля, моляльная концентрация, титр раствора.

✓ Коллигативные свойства растворов, закон Рауля, эбулиоскопические и криоскопические константы, осмотическое давление.

В зависимости от внешних условий большинство веществ существуют в трех основных агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Например, вода при температурах ниже 0 °С находится в твердом состоянии, в интервале от 0 до 100 °С – в жидком, а выше 100 °С – в газообразном состоянии.

Для *газообразного состояния* характерен полный беспорядок частиц, сила межмолекулярного притяжения между ними очень мала, а межмолекулярные расстояния и подвижность молекул очень велики. В газообразном состоянии вещество не сохраняет формы и объема.

В *жидкостях* между молекулами существует достаточно сильное притяжение, удерживающее их на близком расстоянии друг от друга, поэтому в них проявляется ближний порядок. Жидкости обладают большой текучестью, практически не сжимаются.

В *твердом состоянии* вещества имеют собственную форму и объем. Составляющие их атомы, ионы, молекулы связаны между собой химическими связями (силы взаимодействия между частицами значительные), и их положение друг относительно друга фиксировано. Частицы в твердых веществах не движутся хаотично, а в течение длительного времени совершают колебания с небольшой амплитудой вокруг определенного положения. Твердые вещества имеют большую плотность и чрезвычайно малую сжимаемость.



### 3.1. КРИСТАЛЛЫ. КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ

**Кристаллы.** Большинство неорганических соединений (около 90 %) в обычных условиях являются кристаллическими веществами. Они встречаются в глубинах земной коры, горных вершинах, песчаных пустынях, на дне озер, морей, океанов. Их выращивают в научных химических лабораториях. Гигантскими «фабриками» производства кристаллических веществ являются химические заводы, где вырабатывают соду, химические удобрения и многие другие соли. На металлургических заводах получают металлы.

Отличительный внешний признак кристалла – его форма (рис. 3.1). Кристаллы правильной формы (монокристаллы) встречаются в природе весьма редко. Обычно это поликристаллы – сrostки мелких кристаллов неправильной формы. Объясняется это тем, что при росте кристалла его теснят со всех сторон другие такие же кристаллы. Для выращивания монокристаллов требуются особые условия.

Внешняя форма кристаллов определяется их внутренним строением. Структурными единицами кристаллов являются атомы, молекулы или ионы. О расположении этих структурных единиц относительно друг друга в кристалле можно узнать, сделав его рентгеноструктурный анализ. Внутреннюю структуру кристалла можно представить в виде кристаллической решетки, в узлах которой располагаются молекулы, атомы или ионы (рис. 3.2).

Свойства кристаллов, естественно, зависят от природы образующих их частиц. В *молекулярном кристалле* молекулы связаны друг с другом слабыми силами межмолекулярного взаимодействия. Связи между молекулами легко разрываются при относительно низкой температуре. Поэтому вещества с молекулярным типом кристалла имеют относительно низкие температуры плавления, они летучи. Примерами веществ с молекулярным типом кристалла являются сухой лед – углекислый газ  $\text{CO}_2$  в твердом состоянии (рис. 3.2а), йод  $\text{I}_2$ , нафталин  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ .

В *атомных кристаллах* связи между атомами прочные, они разрушаются лишь при сильном нагревании. Примерами соединений с атомно-кристаллической решеткой являются кварц  $\text{SiO}_2$  (рис. 3.2б), корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Эти вещества тугоплавки, в газовое состояние переходят лишь при очень высокой температуре, например кварц –

при температуре 2590 °С. Для разрушения структуры *ионного кристалла* также требуется затратить большую энергию. Поэтому вещества с ионной кристаллической решеткой характеризуются высокой температурой плавления. Ионную кристаллическую решетку имеют соли (см. рис. 3.2в), щелочи (гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов).

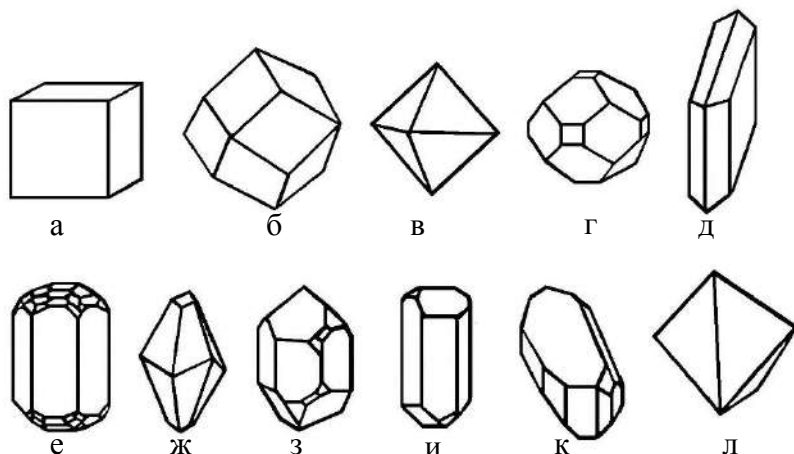


Рис. 3.1. Кристаллы различных веществ: а – хлорид натрия  $\text{NaCl}$ ; б – гранат  $\text{Me}_3(\text{II})\text{Me}_2(\text{III})[\text{SiO}_4]_3^*$ ; в – алмаз  $\text{C}$ ; г – квасцы  $\text{Me}(\text{I})\text{Me}(\text{III})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}^{**}$ ; д – гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; е – берилл  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ ; ж – кальцит  $\text{CaCO}_3$ ; з – кварц  $\text{SiO}_2$ ; и – горькая соль  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; к – медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^{***}$ ; л – тригидрат сульфата меди (II)  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

\*Гранаты  $\text{Me}_3(\text{II})\text{Me}_2(\text{III})[\text{SiO}_4]_3$ , где  $\text{Me}(\text{II}) - \text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Me}(\text{III}) - \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$

\*\*Квасцы  $\text{Me}(\text{I})\text{Me}(\text{III})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Me}(\text{I}) - \text{K}^+$  и др.,  $\text{Me}(\text{III}) - \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$

\*\*\*Купоросы  $\text{Me}(\text{II})\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Me}(\text{II}) - \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$  и т.д.

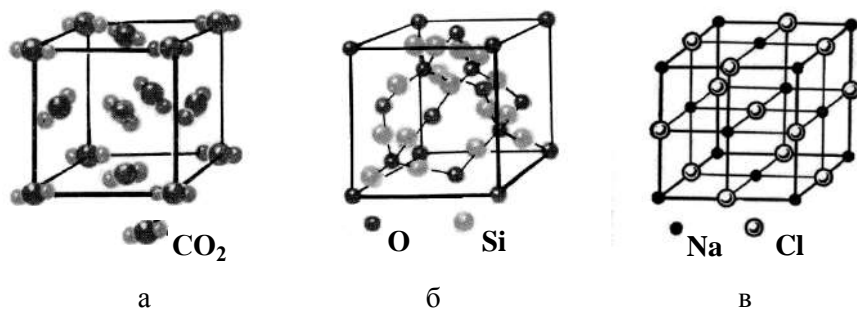


Рис. 3.2. Кристаллические решетки соединений:  
а – сухой лед  $\text{CO}_2$ ; б – кварц  $\text{SiO}_2$ ; в – хлорид натрия  $\text{NaCl}$

**Кристаллогидраты.** При кристаллизации некоторых веществ (особенно солей) из водных растворов вода входит в состав кристаллов. Такие кристаллы называют *кристаллогидратами* (гидратами), а воду, входящую в их состав, – *кристаллизационной*. Количество кристаллизационной воды в кристаллогидрате указывают в его формуле. Например, запись  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  означает, что один моль кристаллогидрата содержит один моль сульфата кальция и два моля воды.

Известны кристаллогидраты, содержащие большое количество воды, например  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (глауберова соль),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (горькая соль),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (медный купорос). Примером кристаллогидрата с малым содержанием воды является  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (алебастр). В зависимости от условий кристаллизации (температуры, присутствия примесей) образуются кристаллогидраты разного состава. Так, для сульфата меди (II) известны три кристаллогидрата:  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . В кристаллах  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  реализуется координационное число  $\text{Cu}$  (II), равное шести: каждый ион меди (II) окружен четырьмя молекулами воды (в плоскости) и двумя атомами кислорода разных сульфат-ионов (рис. 3.3). Пятая молекула воды не связана с ионом меди (II). Она выполняет роль мостика, объединяющего водородными связями две молекулы воды из окружения катиона меди (II) и два атома кислорода сульфат-иона.

Иное расположение частиц в кристаллах  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Вокруг иона меди (II) располагаются три молекулы воды и три атома кислорода трех сульфат-ионов [22].

Частичное или полное обезвоживание кристаллогидратов приводит к изменению их структуры, прозрачности и окраски. Например, лазурно-синие кристаллы медного купороса, выветриваясь на воздухе, переходят в трехводный кристаллогидрат бледно-синего цвета.

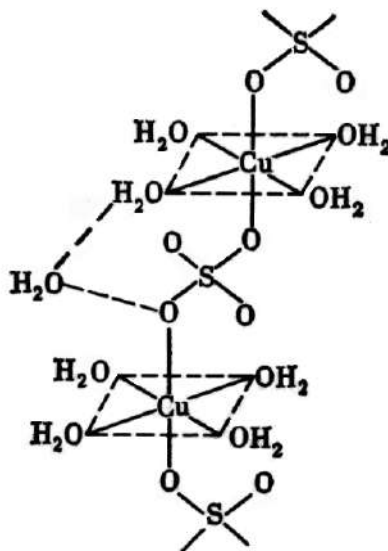
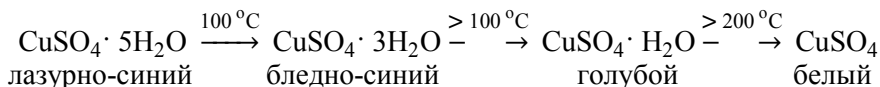


Рис. 3.3. Кристаллическая структура  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

При нагревании происходит полная дегидратация (потеря кристаллизационной воды), и образуется сульфат меди (II) белого цвета:



Температуры обезвоживания различных кристаллогидратов неодинаковы. Так, зеленовато-синие кристаллы железного купороса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  полностью теряют кристаллизационную воду при температуре  $> 500^\circ\text{C}$ , превращаясь в белый порошок безводной соли  $\text{FeSO}_4$ , а сульфат железа (II) начинает разлагаться при температуре выше  $600^\circ\text{C}$ . Бесцветные прозрачные кристаллы  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  при достижении температуры  $238^\circ\text{C}$  также переходят в безводную соль, температура разложения которой более  $1100^\circ\text{C}$ . Прозрачные кристаллы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  обезвоживаются при температуре выше  $25^\circ\text{C}$  и рассыпаются в безводный порошок.

### 3.2. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Абсолютно чистых веществ в природе практически не существует. Даже небольшое количество примесей приводит к образованию смеси веществ, обладающей свойствами, отличными от свойств чистого вещества. Системы, в которых очень мелкие частицы одного вещества (дисперсной фазы) равномерно распределены в объеме другого вещества (дисперсионной среды), называются *дисперсными системами*. По размеру частиц дисперсной фазы различают *истинные растворы*, *коллоиды* и *взвеси* (рис. 3.4).



Рис. 3.4. Деление дисперсных систем по размерам частиц дисперсной фазы

Из грубодисперсных систем наиболее распространены *суспензии* и *эмульсии*. Суспензиями являются многие строительные материалы, например краски, побелка, бетон, цементный раствор и др. К эмульсиям относят многие лекарственные, косметические средства, пестицидные препараты. С течением времени эмульсии могут расслаиваться.

При достаточно малых размерах частиц дисперсной фазы ( $10^{-9} - 10^{-7}$  м) дисперсные системы называют *коллоидными растворами*. Важнейшие виды коллоидных систем – это золи и гели. Для *золей* характерно явление коагуляции, т. е. укрупнение частиц дисперсной фазы за счет столкновения друг с другом с течением времени. При длительном хранении золи могут превращаться в гели, дисперсная фаза и дисперсная среда при этом меняются функциями. *Гели* по сравнению с золями имеют пониженную текучесть и представляют собой студнеобразную коллоидную систему. Однако при нагревании гель может снова превратиться в золь.

*Истинными растворами* называют гомогенные системы переменного состава с размером частиц  $< 10^{-9}$  м, состоящие из двух или более компонентов. Растворитель и растворенные вещества называют *компонентами раствора*. За *растворитель* принимается вещество, которое имеет то же агрегатное состояние, что и раствор. Если все вещества раствора находятся в одном и том же агрегатном состоянии, то растворителем считается вещество, которое имеется в большем количестве.

Растворы делятся по агрегатному состоянию на твердые, жидкие и газовые. Примером газового раствора может быть воздух – раствор кислорода и других газов в азоте. К жидким растворам относится морская вода, содержащая растворенные неорганические соли. Твердыми растворами являются многие сплавы металлов: чугун, латунь, бронза, медный монетный сплав (медь, олово, марганец), никелевый монетный сплав (медь, никель), сплав для золотых ювелирных украшений (золото, медь, серебро, цинк и др.).

### 3.2.1. ЖИДКИЕ РАСТВОРЫ

Наиболее значимую роль в природе, в химических и биохимических процессах играют жидкие растворы, в которых растворителем является вода. Для характеристики растворимости кристаллических веществ в воде используют понятие «растворимость вещества». *Растворимость вещества* – это максимально возможное содержание вещества в растворе. Растворимость выражают числом граммов вещества, которое растворяется в 100 г воды (см. табл. П7). Растворимости веществ значительно различаются и определяются природой как самого вещества, так и растворителя.

По растворимости в воде вещества делят:

- на растворимые (соли щелочных металлов, соли аммония и др.): в 100 г воды при 20 °С растворяется не менее 1 г вещества, в таблице растворимости они обозначаются буквой «р»;
- малорастворимые (гидроксид кальция, хлорид свинца, сульфат серебра и др.): в 100 г воды при 20 °С растворяется менее 1 г вещества, обозначаются буквой «м»;
- труднорастворимые (сульфат бария, карбонат кальция, гидроксид железа (III)): в 100 г воды при 20 °С растворяется менее 0,001 г вещества, обозначаются буквой «н».

По содержанию растворенного вещества различают растворы насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные, а по соотношению количества растворенного вещества и растворителя – разбавленные и концентрированные растворы.

*Насыщенный раствор* – это раствор, в котором вещество при данных температуре и давлении больше не растворяется. В отличие от насыщенного в *ненасыщенном растворе* можно растворить дополнительное количество вещества. *Пересыщенный раствор* содержит растворенного вещества больше, чем его должно быть в данных условиях в насыщенном растворе, поэтому представляет собой неустойчивую систему, самопроизвольно переходящую в состояние насыщенного раствора путем выпадения в осадок избытка растворенного вещества.

*Разбавленными* являются растворы с небольшим содержанием растворенного вещества; к *концентрированным* относят растворы с большим содержанием растворенного вещества. Для хорошо растворимых веществ растворы могут быть ненасыщенными, но довольно концентрированными. Для малорастворимых веществ даже насыщенные растворы являются разбавленными.

Основные параметры, характеризующие состояние раствора: концентрация, плотность, температура и давление.

### 3.2.2. РАЗЛИЧНЫЕ СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

*Концентрация раствора* – это величина, отражающая соотношение между растворенным веществом и растворителем. Концентрацию раствора выражают различными способами в зависимости от цели, которую преследует химик или технолог. Так, в технике, медицине, экологии удобно использование процентных концентраций. В лабораторной практике количество растворенного вещества в растворе чаще выражают молярной концентрацией или молярной концентрацией эквивалента (нормальной концентрацией). Существуют и другие способы выражения концентрации растворов.

**Массовая доля растворенного вещества.** Массовая доля растворенного вещества  $\omega$  (омега) – это отношение массы растворенного вещества  $m_{\text{в-ва}}$  к общей массе раствора  $m_{\text{р-ра}}$ , выраженное в долях единицы или в процентах:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} ; \quad \omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 \% . \quad (3.1)$$

В последнем случае говорят о *процентной концентрации* раствора.

Общая масса раствора определяется как сумма масс растворенного вещества ( $m_{\text{в-ва}}$ ) и растворителя ( $m_{\text{р-ля}}$ ):

$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{в-ва}} + m_{\text{р-ля}} . \quad (3.2)$$

В некоторых заданиях на приготовление растворов вместо массы растворителя или всего раствора указывается их объем  $V$ . В этом случае необходимо учитывать плотность  $\rho$  соответствующей жидкости и рассчитать ее массу, используя формулы

$$\begin{aligned} m_{\text{р-ра}} &= V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} ; \\ m_{\text{р-ля}} &= V_{\text{р-ля}} \cdot \rho_{\text{р-ля}} . \end{aligned} \quad (3.3)$$

В расчетах для воды принимается  $\rho = 1 \text{ г/см}^3$  ( $1 \text{ г/мл}$ ,  $1 \text{ кг/м}^3$ ,  $1000 \text{ г/м}^3$ ,  $1000 \text{ г/л}$ ). Плотность водных растворов некоторых веществ приведена в табл. 3.1.

**Молярная концентрация (молярность раствора).** Молярная концентрация  $C$  – это число молей растворенного вещества  $\nu_{\text{в-ва}}$  в 1 л раствора.

В молях исчисляется количество вещества  $\nu$  (ню). Один *моль* представляет собой количество вещества, которое содержит столько же частиц (атомов, молекул или др.), сколько содержится атомов в 0,012 кг (12 г) изотопа углерода  $^{12}_6\text{C}$ . Экспериментально установлено, что 1 моль вещества содержит  $6,022 \cdot 10^{23}$  (*число Авогадро*  $N_A$ ) частиц (молекул, атомов, ионов или др.). Количество вещества  $\nu_{\text{в-ва}}$  определяется как отношение массы вещества  $m_{\text{в-ва}}$  к его молярной массе  $M$  (массе одного моля этого вещества):

$$\nu_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M}, \text{ моль} . \quad (3.4)$$



Таким образом, молярная концентрация  $C$  определяется соотношением

$$C = \frac{V_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{MV_{\text{р-ра}}}, \text{ моль/л}, \quad (3.5)$$

где  $C$  – молярная концентрация, моль/л;  $V_{\text{в-ва}}$  – количество вещества, моль;  $m_{\text{в-ва}}$  – масса растворенного вещества, г;  $M$  – молярная масса растворенного вещества, г/моль;  $V_{\text{р-ра}}$  – объем раствора, л.

Как правило, размерность моль/л записывают буквой М. Например, раствор концентрации 1 М содержит 1 моль вещества в литре раствора. Такой раствор называют молярным. Раствор концентрацией 0,1 М содержит 0,1 моль вещества в литре раствора и называется децимолярным. Растворы концентрацией 0,01 М (или 0,01 моль/л) называют сантимольными.

Таблица 3.1

**Плотность водных растворов некоторых веществ при 20 °С**

NaCl		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HCl		CH <sub>3</sub> COOH	
ω, %	ρ, г/л	ω, %	ρ, г/л	ω, %	ρ, г/л	ω, %	ρ, г/л
1	1005,3	0,3	1000,0	0,4	1000,0	4	1004,1
2	1012,5	3,2	1020,0	2,4	1010,0	8	1009,8
4	1026,8	6,2	1040,0	4,4	1020,0	12	1015,4
6	1041,3	9,1	1060,0	6,4	1030,0	16	1020,8
8	1055,9	12	1080,0	8,5	1040,0	20	1026,1
10	1070,7	14,7	1100,0	10,5	1050,0	24	1031,2
12	1085,7	17,4	1120,0	12,5	1060,0	28	1036,0
14	1100,9	20,1	1140,0	14,5	1070,0	32	1040,5
16	1116,2	22,7	1160,0	16,5	1080,0	36	1044,8
18	1131,9	25,2	1180,0	18,4	1090,0	40	1048,8
20	1147,8	27,7	1200,0	20,4	1100,0	44	1052,5
22	1164,0	30,2	1220,0	22,3	1110,0	48	1055,9
24	1180,4	32,6	1240,0	24,3	1120,0	52	1059,0
26	1197,2	35,0	1260,0	26,2	1130,0	56	1061,8

**Молярная концентрация химического эквивалента (нормальная концентрация, нормальность раствора).** Молярная

концентрация химического эквивалента (нормальная концентрация, или нормальность раствора)  $C_{\text{ЭКВ}}$  – это число молей химического эквивалента растворенного вещества  $v_{\text{ЭКВ}}$  в 1 л раствора:

$$C_{\text{ЭКВ}} = \frac{v_{\text{ЭКВ}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{ЭКВ}} V_{\text{р-ра}}}, \text{ моль экв/л.} \quad (3.6)$$

Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль химического эквивалента растворенного вещества, называют нормальным и обозначают 1 н., при содержании 2 моль химического эквивалента – двунормальным и обозначают 2 н. Растворы с содержанием в 1 л 0,001, 0,01, 0,1 моль химического эквивалента вещества, называются соответственно миллинормальными, сантинормальными и децинормальными.

Количество химического эквивалента растворенного вещества  $v_{\text{ЭКВ}}$  находят как отношение массы растворенного вещества  $m_{\text{в-ва}}$  к молярной массе его химического эквивалента  $M_{\text{ЭКВ}}$ :

$$v_{\text{ЭКВ}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{ЭКВ}}}, \text{ моль экв.} \quad (3.7)$$

*Молярная масса химического эквивалента вещества  $M_{\text{ЭКВ}}$*  – это отношение молярной массы вещества  $M$  к числу эквивалентности  $z_{\text{ЭКВ}}$ :

$$M_{\text{ЭКВ}} = \frac{M}{z_{\text{ЭКВ}}}, \text{ г/моль экв.} \quad (3.8)$$

*Число эквивалентности  $z_{\text{ЭКВ}}$*  показывает, сколько химических эквивалентов содержит одна *формульная единица вещества*, которая отражает реально существующие частицы, например молекулы HCl, NaOH, H<sub>2</sub>O и др. *Число эквивалентности* определяется следующим образом:

– для кислоты  $z_{\text{ЭКВ}} = \text{основность кислоты, значит,}$

$$M_{\text{ЭКВ}} = \frac{M_{\text{кислоты}}}{\text{основность кислоты}};$$

– для основания  $z_{\text{ЭКВ}} = \text{число гидроксид-ионов, значит,}$

$$M_{\text{ЭКВ}} = \frac{M_{\text{основания}}}{\text{число гидроксид-ионов}}.$$

Для многоосновных кислот и многокислотных оснований число эквивалентности в обменных реакциях может быть разным.

Для соли число эквивалентности  $z_{\text{ЭКВ}}$  определяют по катиону:

$$z_{\text{ЭКВ}} = q \cdot x,$$

где  $q$  – заряд катиона металла;  $x$  – число катионов в формуле соли,

$$M_{\text{экв}} = \frac{M_{\text{соли}}}{q \cdot x}. \quad (3.9)$$

**Молярная доля (молярные проценты).** Молярная доля  $\omega_v$  – это отношение числа молей растворенного вещества  $v_{\text{в-ва}}$  к общему числу молей раствора  $v_{\text{р-ра}}$  (растворенного вещества и растворителя вместе), выраженное в долях единицы или в процентах:

$$\omega_v = \frac{v_{\text{в-ва}}}{v_{\text{р-ра}}} \quad \text{или} \quad \omega_v = \frac{v_{\text{в-ва}}}{v_{\text{р-ра}}} \cdot 100 \%, \quad (3.10)$$

где  $v_{\text{р-ра}} = v_{\text{в-ва}} + v_{\text{р-ля}}$ .

**Молярная концентрация (молярность раствора).**

Молярность раствора  $C_m$  – это число молей растворенного вещества  $v_{\text{в-ва}}$  в 1 кг растворителя:

$$C_m = \frac{v_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}}, \text{ моль/кг}. \quad (3.11)$$

**Титр раствора.** Титр – масса растворенного вещества в 1 мл ( $1 \text{ см}^3$ ) раствора, или величина, измеряемая отношением массы вещества к объему раствора:

$$T = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}}, \text{ г/мл (г/см}^3\text{)}. \quad (3.12)$$

Этот способ выражения концентрации используется в количественном анализе.

Рассмотренные способы выражения концентрации раствора наиболее употребляемые, поэтому возникает необходимость перевода молярной концентрации в нормальную или наоборот. В некоторых случаях молярность и нормальность растворов совпадают. К примеру,  $\text{HCl}$  является одноосновной кислотой, и, следовательно, число эквивалентности  $z_{\text{экв}} = 1$ , поэтому 1 н. раствор соляной кислоты будет одновременно 1 М раствором. Однако для большинства соединений молярная масса химического эквивалента  $M_{\text{экв}}$  не равна молярной массе  $M$ , и, следовательно, нормальная концентрация растворов этих веществ  $C_{\text{экв}}$  не равна молярной концентрации  $C$ .

Для пересчета из одной концентрации в другую используются формулы, приведенные в табл. 3.2, где массовая доля  $\omega$  выражена в долях от единицы, плотность раствора данного состава  $\rho$  – в г/л, молярная масса растворенного вещества  $M$  – в г/моль, титр  $T$  – в г/мл,  $z_{\text{экв}}$  – число эквивалентности.

Таблица 3.2

Соотношения между различными способами выражения концентрации вещества в растворе

Величина	$\omega$ , доли	$C$ , моль/л	$C_{\text{ЭКВ}}$ , (моль экв)/л	$C_m$ , моль/кг	$T$ , г/мл
$\omega$	—	$C = \frac{\omega \rho}{M}$	$C_{\text{ЭКВ}} = \frac{\omega \rho z_{\text{ЭКВ}}}{M}$	$C_m = \frac{1000\omega}{M(1-\omega)}$	$T = 0,001\omega\rho$
$C$	$\omega = \frac{CM}{\rho}$	—	$C_{\text{ЭКВ}} = C z_{\text{ЭКВ}}$	$C_m = \frac{1000C}{\rho - CM}$	$T = 0,001CM$
$C_{\text{ЭКВ}}$	$\omega = \frac{C_{\text{ЭКВ}}M}{\rho z_{\text{ЭКВ}}}$	$C = \frac{C_{\text{ЭКВ}}}{z_{\text{ЭКВ}}}$	—	$C_m = \frac{1000 C_{\text{ЭКВ}}}{z_{\text{ЭКВ}} \rho - C_{\text{ЭКВ}}M}$	$T = \frac{0,001 C_{\text{ЭКВ}}M}{z_{\text{ЭКВ}}}$
$C_m$	$\omega = \frac{C_m M}{C_m M + 1000}$	$C = \frac{C_m \rho}{C_m M + 1000}$	$C_{\text{ЭКВ}} = \frac{C_m \rho z_{\text{ЭКВ}}}{C_m M + 1000}$	—	$T = \frac{0,001 C_m M \rho}{C_m M + 1000}$
$T$	$\omega = \frac{1000T}{\rho}$	$C = \frac{1000T}{M}$	$C_{\text{ЭКВ}} = \frac{1000 z_{\text{ЭКВ}} T}{M}$	$C_m = \frac{10^6 \cdot T}{M(\rho - 1000 \cdot T)}$	—

### 3.3. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

*Коллигативными* (общими) свойствами разбавленных растворов нелетучих веществ называют свойства, которые зависят от природы растворителя, числа частиц растворенного вещества и не зависят от его природы. К коллигативным свойствам относятся:

- понижение давления пара растворителя над раствором;
- повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения растворителя;
- понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания растворителя;
- осмотическое давление.

#### **Понижение давления пара растворителя над раствором.**

Определяется законом Рауля. Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя ( $p^0$ ) над раствором ( $p$ ) равно молярной (мольной) доле растворенного вещества  $\omega_v$  [см. формулу (3.10)]:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = \omega_v. \quad (3.13)$$

Этот закон справедлив для идеального раствора, т. е. для раствора, свойства которого не зависят от природы компонентов, но зависят от его состава. К идеальным можно отнести растворы, компоненты которых близки по своим свойствам, а также бесконечно разбавленные растворы.

**Повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения растворителя.** Это коллигативное свойство растворов, представляющее собой следствие из закона Рауля, хорошо иллюстрирует рис. 3.5. Если давление пара растворителя  $p^0$  равно атмосферному давлению, то растворитель кипит при температуре  $T_{\text{кип. р-ля}}$  (точка 1). При добавлении к растворителю нелетучего вещества давление пара растворителя уменьшится по закону Рауля до некоторой величины  $p$  (точка 2). Так как это давление меньше атмосферного, то раствор уже не кипит. Чтобы он снова закипел, необходимо повысить его температуру, переходя по пунктирной кривой из точки 2 в точку 3, в которой давление пара снова станет равным атмосферному.

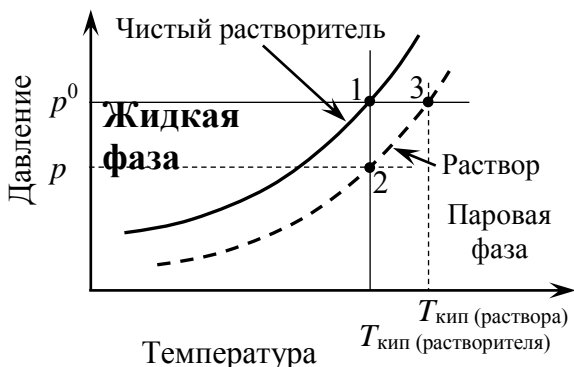


Рис. 3.5. Влияние растворенного вещества на температуру кипения раствора

Таким образом, температура кипения раствора нелетучего вещества всегда выше, чем температура кипения чистого растворителя при том же давлении:

$$T_{\text{кип. р-ра}} = T_{\text{кип. р-ля}} + \Delta T_{\text{кип}}. \quad (3.14)$$

Изменение температуры можно рассчитать. Так, для идеального раствора и разбавленных растворов неэлектролитов

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m, \quad (3.15)$$

где  $E$  – эбулиоскопическая константа растворителя, К·кг/моль (К – температура по шкале Кельвина);  $C_m$  – моляльная концентрация раствора, моль/кг [см. формулу (3.11)].

Для растворов электролитов

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot C_m, \quad (3.16)$$

где  $i$  – изотонический коэффициент, использование которого связано с распадом растворенного вещества на ионы. Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз число частиц в растворе электролита больше числа частиц в растворе неэлектролита той же концентрации. Для неэлектролита  $i = 1$ , для электролита  $i > 1$ .

Значения температуры кипения и эбулиоскопической константы  $E$  некоторых распространенных растворителей приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

**Эбулиоскопическая ( $E$ ) и криоскопическая ( $K$ ) константы  
некоторых растворителей**

Растворитель	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$E,$ $\text{K} \cdot \text{кг/моль}$	$T_{\text{зам}}, ^\circ\text{C}$	$K,$ $\text{K} \cdot \text{кг/моль}$
Вода $\text{H}_2\text{O}$	100	0,52	0	1,86
Бензол $\text{C}_6\text{H}_6$	80,1	2,53	5,4	5,12
Тетрахлорид углерода $\text{CCl}_4$	76,5	5,03	-23	30
Сероуглерод $\text{CS}_2$	46,2	2,34	-111,5	3,83
Хлороформ $\text{CHCl}_3$	61,7	3,63	-63,5	4,7
Этиловый эфир $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	34,5	2,02	-116,2	1,79

**Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания растворителя.** Это коллигативное свойство является следствием из закона Рауля. Раствор в отличие от растворителя не замерзает полностью при постоянной температуре. При некоторой температуре, называемой температурой начала кристаллизации, начинают выделяться кристаллы растворителя. По мере кристаллизации растворителя концентрация нелетучего растворенного вещества возрастает, и соответственно понижается температура замерзания. Температуру начала кристаллизации растворителя рассматривают как температуру замерзания раствора  $T_{\text{зам. р-ра}}$ .

Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания растворителя отражает соотношение

$$T_{\text{зам. р-ра}} = T_{\text{зам. р-ля}} - \Delta T_{\text{зам}}. \quad (3.17)$$

Для идеального раствора и разбавленных растворов неэлектролитов

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_m, \quad (3.18)$$

где  $K$  – криоскопическая константа растворителя,  $\text{K} \cdot \text{кг/моль}$ .

Для растворов электролитов

$$\Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot C_m. \quad (3.19)$$

Значения температуры замерзания и криоскопической константы  $K$  для некоторых распространенных растворителей приведены в табл. 3.3.

**Осмотическое давление.** *Осмозом* называется односторонний перенос растворителя через полупроницаемую мембрану из чистого растворителя в раствор или из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией. Это явление обусловлено стремлением системы к термодинамическому равновесию и выравниванию концентрации раствора по обе стороны от мембраны. Чтобы предотвратить осмос, необходимо к раствору приложить избыточное внешнее давление, которое и называется *осмотическим давлением*.

Для идеальных растворов осмотическое давление  $\pi$  рассчитывают, используя уравнение Вант-Гоффа:

$$\pi = C \cdot R \cdot T, \quad (3.20)$$

где  $\pi$  – осмотическое давление, Па или атм (1 атм = 101325 Па);  $C$  – молярная концентрация раствора [см. формулу (3.5)], выраженная в моль/м<sup>3</sup> (10<sup>3</sup>·моль/л);  $R = 8,31$  Дж/(К·моль) – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура, К.

Для растворов электролитов расчет ведут с учетом изотонического коэффициента:

$$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T. \quad (3.21)$$

Коллигативные свойства в настоящее время используются для определения молярных масс неизвестных нелетучих веществ.



## ПРАКТИКА К ГЛАВЕ 3

### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ К РАЗДЕЛУ 3.2.2

#### ВЫЧИСЛЕНИЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ С РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА

**Пример 1.** Вычислите массу фосфата калия, массу (и объем) воды, необходимые для приготовления 250 г 8,5 %-ного раствора  $K_3PO_4$ .

**Решение.** Из формулы (3.1) следует, что

$$m_{\text{в-ва}} = \omega \cdot m_{\text{р-ра}}; \quad m(K_3PO_4) = 0,085 \cdot 250 \text{ г} = 21,25 \text{ г},$$

$$m(H_2O) = 250 \text{ г} - 21,25 \text{ г} = 228,75 \text{ г},$$

$$V(H_2O) = m(H_2O) : \rho(H_2O) = 228,75 \text{ г} : 1 \text{ г/мл} = 228,75 \text{ мл} \approx 228,8 \text{ мл}.$$

*Ответ:*  $m(K_3PO_4) = 21,25 \text{ г}$ ;  $m(H_2O) = 228,75 \text{ г}$   
или  $V(H_2O) = 228,8 \text{ мл}$ .

**Пример 2.** Какую массу медного купороса  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , массу (и объем) воды надо взять для приготовления 400 г 2 %-ного раствора сульфата меди (II)?

**Решение.** Массу безводного сульфата меди (II), необходимую для приготовления раствора, рассчитывают по формуле

$$\omega(CuSO_4) = \frac{m(CuSO_4)}{m_{\text{р-ра}}}.$$

Отсюда  $m(CuSO_4) = \omega(CuSO_4) \cdot m_{\text{р-ра}} = 0,02 \cdot 400 \text{ г} = 8 \text{ г}$ .

Для определения массы кристаллогидрата  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  вычисляют количество безводного сульфата меди (II), содержащегося в 8 г  $CuSO_4$ :

$$\nu(CuSO_4) = \frac{m(CuSO_4)}{M(CuSO_4)} = \frac{8 \text{ г}}{(63,5 + 32 + 4 \cdot 16) \text{ г/моль}} = 0,05 \text{ моль}.$$

Такое же количество  $\text{CuSO}_4$  должно содержаться в соответствующем кристаллогидрате  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :

$$v(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = v(\text{CuSO}_4) = 0,05 \text{ моль.}$$

Тогда масса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  составляет

$$\begin{aligned} m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) &= M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot v(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 249,5 \text{ г/моль} \cdot 0,05 \text{ моль} = 12,47 \text{ г,} \end{aligned}$$

и масса воды, необходимая для приготовления раствора, равна

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{O}) &= m_{\text{р-ра}} - m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 400 \text{ г} - 12,47 \text{ г} = 387,53 \text{ г,} \\ V(\text{H}_2\text{O}) &= 387,53 \text{ г} : 1 \text{ г/мл} = 387,53 \text{ мл} \approx 387,5 \text{ мл.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ответ: } m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) &= 12,47 \text{ г;} \\ m(\text{H}_2\text{O}) &= 387,53 \text{ г;} V(\text{H}_2\text{O}) \approx 387,5 \text{ мл.} \end{aligned}$$

**Пример 3.** Сколько граммов вещества следует взять для приготовления 1 л 0,6 М раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ?

**Решение.** Для определения массы вещества  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , необходимого для приготовления раствора, используют формулу

$$C = \frac{V_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{MV_{\text{р-ра}}},$$

из которой следует

$$\begin{aligned} m(\text{K}_2\text{CO}_3) &= C \cdot M(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}} = \\ &= 0,6 \text{ моль} \cdot 138,2 \text{ г/моль} \cdot 1,0 \text{ л} = 82,920 \text{ г.} \end{aligned}$$

*Примечание.* Массу вещества для приготовления растворов с заданной молярной концентрацией растворенного вещества вычисляют с точностью до третьего знака после запятой.

$$\text{Ответ: } m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 82,920 \text{ г.}$$

**Пример 4.** К 25 мл 85,16 %-ного раствора серной кислоты ( $\rho = 1,78 \text{ г/мл}$ ) прибавили 100 мл воды. Рассчитайте массовую долю  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в полученном растворе и молярную концентрацию раствора ( $\rho^1 = 1,19 \text{ г/мл}$ ).

**Решение.** Определяют массу 25 мл исходного раствора серной кислоты, используя формулу (3.3):

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} = 25 \text{ мл} \cdot 1,78 \text{ г/мл} = 44,5 \text{ г}.$$

Рассчитывают массу  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в исходном растворе по формуле (3.1):

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{SO}_4) &= m_{\text{р-ра}} \cdot \omega(\text{H}_2\text{SO}_4); \\ m(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 44,5 \text{ г} \cdot 0,8516 = 37,9 \text{ г}. \end{aligned}$$

Рассчитывают массу 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$m(\text{H}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ мл} \cdot 1,0 \text{ г/мл} = 100 \text{ г}$$

и массу полученного раствора:

$$m_{\text{р-ра}}^1 = m_{\text{р-ра}} + m(\text{H}_2\text{O}) = 44,5 \text{ г} + 100 \text{ г} = 144,5 \text{ г}.$$

Тогда массовая доля  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в полученном растворе составляет

$$\omega^1(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{H}_2\text{SO}_4) : m_{\text{р-ра}}^1 = 37,9 \text{ г} : 144,5 \text{ г} = 0,26.$$

Рассчитывают количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в исходном растворе, используя формулу (3.4):

$$\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{H}_2\text{SO}_4) : M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 37,9 \text{ г} : 98 \text{ г/моль} = 0,39 \text{ моль}.$$

Определяют объем полученного раствора:

$$V_{\text{р-ра}}^1 = m_{\text{р-ра}}^1 : \rho_{\text{р-ра}}^1 = 144,5 \text{ г} : 1,19 \text{ г/мл} = 121,43 \text{ мл} = 0,121 \text{ л}.$$

Вычисляют молярную концентрацию полученного раствора по формуле (3.5):

$$C = \nu(\text{H}_2\text{SO}_4) : V_{\text{р-ра}}^1 = 0,39 \text{ моль} : 0,121 \text{ л} = 3,22 \text{ моль/л}.$$

*Ответ:*  $\omega^1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,26$ ;  $C = 3,22 \text{ моль/л}$ .

**Пример 5.** Рассчитайте объем 19,19 %-ного раствора азотной кислоты ( $\rho = 1,11 \text{ г/мл}$ ), необходимый для приготовления 3 л раствора кислоты с молярной концентрацией 0,2 М.

**Решение.** Определяют количество  $\text{HNO}_3$ , необходимое для приготовления 3 л 0,2 М раствора:

$$v(\text{HNO}_3) = C \cdot V_{\text{р-ра}} = 0,2 \text{ моль/л} \cdot 3 \text{ л} = 0,6 \text{ моль}.$$

С учетом молярной массы азотной кислоты  $M(\text{HNO}_3) = 63 \text{ г/моль}$  рассчитывают массу  $\text{HNO}_3$ , необходимую для приготовления 3 л 0,2 М раствора:

$$m(\text{HNO}_3) = v(\text{HNO}_3) \cdot M(\text{HNO}_3) = 0,6 \text{ моль} \cdot 63 \text{ г/моль} = 37,8 \text{ г}.$$

Тогда масса исходного раствора  $\text{HNO}_3$  составляет

$$m_{\text{р-ра}} = m(\text{HNO}_3) : \omega(\text{HNO}_3) = 37,8 \text{ г} : 0,1919 = 196,98 \text{ г},$$

и его объем равен

$$V_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ра}} : \rho_{\text{р-ра}} = 196,98 \text{ г} : 1,11 \text{ г/мл} = 177,5 \text{ мл}.$$

*Ответ:*  $V_{\text{р-ра}} = 177,5 \text{ мл}.$

**Пример 6.** Вычислите массу хлорида бария, необходимую для приготовления 1 л 0,15 н. раствора.

**Решение.** Вычисляют молярную массу эквивалента  $\text{BaCl}_2$ :

$$M_{\text{экв}}(\text{BaCl}_2) = \frac{M(\text{BaCl}_2)}{q \cdot x} = \frac{(137,3 + 2 \cdot 35,5)}{2 \cdot 1} = 104,15 \text{ г/моль экв}.$$

Для определения массы  $\text{BaCl}_2$  используют формулу

$$C_{\text{экв}} = \frac{V_{\text{экв}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{экв}} V_{\text{р-ра}}}, \text{ моль экв/л},$$

тогда

$$m(\text{BaCl}_2) = C_{\text{экв}}(\text{BaCl}_2) \cdot M_{\text{экв}}(\text{BaCl}_2) \cdot V;$$

$$m(\text{BaCl}_2) = 0,15 \text{ моль экв/л} \cdot 104,15 \text{ г/моль экв} \cdot 1 \text{ л} = 15,622 \text{ г}.$$

**Примечание.** Массу вещества для приготовления растворов с заданной молярной концентрацией эквивалента (нормальной

концентрацией) вычисляют с точностью до третьего знака после запятой.

$$\text{Ответ: } m(\text{BaCl}_2) = 15,622 \text{ г.}$$

**Пример 7.** Определите молярную концентрацию 0,5 н. раствора карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**Решение.** Используют формулу из табл. 3.2:

$$C_{\text{ЭКВ}} = C \cdot z_{\text{ЭКВ}}, \text{ где } z_{\text{ЭКВ}} = q \cdot x = 1 \cdot 2 = 2,$$

тогда

$$C = C_{\text{ЭКВ}} : 2 = 0,5 : 2 = 0,25 \text{ моль/л.}$$

$$\text{Ответ: } C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,25 \text{ М.}$$

**Пример 8.** Рассчитайте молярность и нормальность 70 %-ного раствора серной кислоты ( $\rho = 1,615 \text{ г/мл}$ ).

**Решение.** Пусть масса раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100 г, тогда его объем составит

$$V_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ра}} : \rho_{\text{р-ра}} = 100 \text{ г} : 1,615 \text{ г/мл} = 61,92 \text{ мл} = 0,062 \text{ л.}$$

Масса серной кислоты в 100 г раствора:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \omega(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_{\text{р-ра}} = 0,7 \cdot 100 \text{ г} = 70 \text{ г.}$$

Молярная концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе вычисляется по формуле

$$C = \frac{v(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{MV_{\text{р-ра}}}.$$

Молярная масса серной кислоты:  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$ . Тогда

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{70 \text{ г}}{98 \text{ г/моль} \cdot 0,062 \text{ л}} = 11,52 \text{ моль/л} = 11,52 \text{ М.}$$

Для вычисления  $C_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$  используют формулу из табл. 3.2:

$$C_{\text{ЭКВ}} = C \cdot z_{\text{ЭКВ}}.$$

Для серной кислоты  $z_{\text{ЭКВ}} = 2$ , тогда

$$C_{\text{ЭКВ}} = 11,52 \cdot 2 = 23,04 \text{ моль экв/л или } 23,04 \text{ н.}$$

$$\text{Ответ: } C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 11,52 \text{ М;}$$
$$C_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 23,04 \text{ н.}$$

**Пример 9.** Какой объем 12 %-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  потребуется для приготовления 1 л 0,1 н. раствора этой кислоты?

**Решение.** Масса серной кислоты, необходимая для приготовления 1 л 0,1 н. раствора, составляет

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot C_{\text{экв}} \cdot V_{\text{р-ра}} =$$
$$= 49 \text{ г/моль экв} \cdot 0,1 \text{ моль экв/л} \cdot 1 \text{ л} = 4,9 \text{ г.}$$

Вычисляют массу 12 %-ного раствора, в котором содержится 4,9 г раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

$$m_{\text{р-ра}} = m(\text{H}_2\text{SO}_4) : \omega = 4,9 \text{ г} : 0,12 = 40,83 \text{ г.}$$

Плотность исходного раствора  $\rho$  по данным табл. 3.1 составляет 1080,0 г/л. Следовательно, для приготовления 1 л 0,1 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  потребуется

$$V_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ра}} : \rho = 40,83 \text{ г} : 1080 \text{ г/л} = 0,0378 \text{ л}$$

или 37,8 мл 12 %-ного раствора.

$$\text{Ответ: } V_{\text{р-ра}} = 37,8 \text{ мл.}$$

**Пример 10.** Плотность водного раствора  $\text{NaCl}$   $\rho = 1095,0$  г/л. Определите массовую долю, мольную долю  $\text{NaCl}$  в растворе, моляльную концентрацию, молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента соли и титр раствора.

**Решение.** Для определения массовой доли соли в растворе используют данные табл. 3.1. Заданное значение плотности раствора  $\text{NaCl}$  в таблице отсутствует, поэтому применяют *метод интерполяции*. Для этого используют ближайшие значения плотностей, а именно меньшее ( $\rho_1$ ) и большее ( $\rho_2$ ), и соответствующие им массовые доли раствора данной соли –  $\omega_1$  и  $\omega_2$ . С учетом того что в указанных пределах зависимость между плотностью и массовой долей раствора линейная, рассчитывают массовую долю растворенного вещества  $\omega$  в растворе по пропорции

$$\frac{\rho_2 - \rho_1}{\omega_2 - \omega_1} = \frac{\rho_2 - \rho}{\omega_2 - \omega}.$$

По данным табл. 3.1,  $\rho_2 = 1100,9$  г/л;  $\omega_2 = 14$  % или 0,14;  $\rho_1 = 1085,7$  г/л;  $\omega_1 = 12$  % или 0,12. Соответственно

$$\frac{1100,9 - 1085,7}{0,14 - 0,12} = \frac{1100,9 - 1095,0}{0,14 - \omega}.$$

Решая уравнение, получают  $\omega = 0,132$ .

Принимают, что масса раствора  $m_{\text{р-ра}}$  равна 100 г. Тогда согласно формуле (3.1) масса растворенного вещества:

$$m(\text{NaCl}) = m_{\text{р-ра}} \cdot \omega = 100 \text{ г} \cdot 0,132 = 13,2 \text{ г},$$

и согласно формуле (3.2) масса воды (растворителя) равна

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ г} - 13,2 \text{ г} = 86,8 \text{ г} = 0,0868 \text{ кг}.$$

В таком растворе число молей NaCl составит

$$\nu(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{13,2 \text{ г}}{58,5 \text{ г/моль}} = 0,2256 \text{ моль},$$

и число молей воды:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{86,8 \text{ г}}{18,0 \text{ г/моль}} = 4,8222 \text{ моль}.$$

Следовательно, согласно формуле (3.10) молярная доля  $\omega_v(\text{NaCl})$ :

$$\omega_v(\text{NaCl}) = \frac{\nu(\text{NaCl})}{\nu(\text{NaCl}) + \nu(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,2256}{0,2256 + 4,8222} = 0,045.$$

По формуле (3.11) рассчитают молярную концентрацию:

$$C_m = \frac{\nu(\text{NaCl})}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{0,2256 \text{ моль}}{0,0868 \text{ кг}} = 2,6 \text{ моль/кг}.$$

По формуле (3.3) вычисляют объем раствора массой 100 г:

$$V_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ра}} : \rho_{\text{р-ра}} = 100 \text{ г} : 1095 \text{ г/л} = 0,091 \text{ л}.$$

Следовательно, согласно формуле (3.5) молярная концентрация:

$$C = \frac{\nu(\text{NaCl})}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,2256 \text{ моль}}{0,091 \text{ л}} = 2,48 \text{ моль/л.}$$

С учетом числа эквивалентности  $\text{NaCl } z_{\text{эКВ}} = 1$  и соотношения

$$C_{\text{эКВ}} = C \cdot z_{\text{эКВ}}$$

определяют молярную концентрацию эквивалента соли:

$$C_{\text{эКВ}} = C_{z_{\text{эКВ}}} = 2,48 \text{ моль экв/л.}$$

В соответствии с формулой (3.12) титр  $\text{NaCl}$  составляет

$$T = \frac{m(\text{NaCl})}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{13,2 \text{ г}}{91 \text{ мл}} = 0,145 \text{ г/мл.}$$

Для расчетов можно использовать соотношения, представленные в табл. 3.2:

- 1)  $C = \frac{\omega \rho}{M} = \frac{0,132 \cdot 1095,0}{58,5} = 2,48 \text{ моль/л;}$
- 2)  $C_{\text{эКВ}} = C \cdot z_{\text{эКВ}} = 2,48 \cdot 1 = 2,48 \text{ моль экв/л;}$
- 3)  $C_m = \frac{1000\omega}{M(1-\omega)} = \frac{1000 \cdot 0,132}{58,5 \cdot (1-0,132)} = 2,6 \text{ моль/кг;}$
- 4)  $T = 0,001\omega\rho = 0,001 \cdot 0,132 \cdot 1095 = 0,145 \text{ г/мл.}$

*Ответ:*  $\omega = 0,132$ ;  $\omega_v = 0,045$ ;  $C_m = 2,6 \text{ моль/кг;}$   
 $C = 2,48 \text{ моль/л; } C_{\text{эКВ}} = 2,48 \text{ моль экв/л; } T = 0,145 \text{ г/мл.}$



ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ К РАЗДЕЛУ 3.3

**КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ (ДАВЛЕНИЕ ПАРА РАСТВОРИТЕЛЯ НАД РАСТВОРОМ, ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ, ТЕМПЕРАТУРА ЗАМЕРЗАНИЯ, ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ)**

**Пример 1.** Определите температуру кипения и температуру замерзания раствора, полученного растворением 3 г глюкозы  $C_6H_{12}O_6$  в 100 мл воды.

**Решение.** Для определения температуры кипения и замерзания раствора необходимо рассчитать моляльную концентрацию раствора глюкозы. Она равна

$$C_m(C_6H_{12}O_6) = \frac{\nu(C_6H_{12}O_6)}{m_{\text{р-ля}}}.$$

Количество вещества глюкозы и масса растворителя (воды) составляют

$$\nu(C_6H_{12}O_6) = \frac{m(C_6H_{12}O_6)}{M(C_6H_{12}O_6)} = \frac{3 \text{ г}}{(6 \cdot 12 + 12 \cdot 1 + 6 \cdot 16) \text{ г/моль}} = 0,0167 \text{ моль};$$

$$m(H_2O) = V(H_2O) \cdot \rho(H_2O) = 100 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/мл} = 100 \text{ г} = 0,1 \text{ кг}.$$

Тогда

$$C_m(C_6H_{12}O_6) = \frac{0,0167 \text{ моль}}{0,1 \text{ кг}} = 0,167 \text{ моль/кг}.$$

Раствор глюкозы не является электролитом, поэтому температура кипения раствора глюкозы повысится по сравнению с температурой кипения воды на

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m,$$

где  $E = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$  – эбулиоскопическая константа воды.

$$\Delta T_{\text{кип}} = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль} \cdot 0,167 \text{ моль/кг} = 0,087 \text{ К или } 0,087 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Тогда температура кипения раствора глюкозы составляет

$$T_{\text{кип. р-ра}} = T_{\text{кип}}(H_2O) + \Delta T_{\text{кип}} = 100 \text{ }^\circ\text{C} + 0,087 \text{ }^\circ\text{C} = 100,087 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Температура замерзания раствора глюкозы понизится по сравнению с температурой замерзания воды на

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_m,$$

где  $K$  – криоскопическая константа воды, равная  $1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ .

$$\Delta T_{\text{зам}} = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль} \cdot 0,167 \text{ моль/кг} = 0,311 \text{ К или } 0,311 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Тогда температура замерзания раствора глюкозы составляет

$$T_{\text{зам. р-ра}} = T_{\text{зам}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta T_{\text{зам}} = 0\text{ }^{\circ}\text{C} - 0,311\text{ }^{\circ}\text{C} = -0,311\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

$$\text{Ответ: } T_{\text{кип. р-ра}} = 100,087\text{ }^{\circ}\text{C}; T_{\text{зам. р-ра}} = -0,311\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

**Пример 2.** Определите температуру кипения раствора  $\text{CaCl}_2$ , полученного при растворении 7,5 г хлорида кальция в 100 мл воды. Эбулиоскопическая константа воды  $E = 0,52\text{ К}\cdot\text{кг/моль}$ , изотонический коэффициент  $i = 2,65$ .

**Решение.** Моляльная концентрация раствора хлорида кальция:

$$C_m(\text{CaCl}_2) = \frac{\nu(\text{CaCl}_2)}{m_{\text{р-ля}}}.$$

Количество вещества хлорида кальция и масса растворителя (воды) составляют

$$\nu(\text{CaCl}_2) = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{M(\text{CaCl}_2)} = \frac{7,5\text{ г}}{(40 + 2 \cdot 35,5)\text{ г/моль}} = 0,0676\text{ моль};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}) = 100\text{ мл} \cdot 1\text{ г/мл} = 100\text{ г} = 0,1\text{ кг}.$$

Тогда

$$C_m(\text{CaCl}_2) = \frac{0,0676\text{ моль}}{0,1\text{ кг}} = 0,676\text{ моль/кг}.$$

Раствор хлорида кальция является электролитом, поэтому температура кипения раствора хлорида кальция повысится по сравнению с температурой кипения воды:

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot C_m,$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = 2,65 \cdot 0,52\text{ К}\cdot\text{кг/моль} \cdot 0,676\text{ моль/кг} = 0,93\text{ К или } 0,93\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Температура кипения раствора  $\text{CaCl}_2$  составит

$$T_{\text{кип. р-ра}} = T_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta T_{\text{кип}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C} + 0,93\text{ }^{\circ}\text{C} = 100,93\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

$$\text{Ответ: } T_{\text{кип. р-ра}} = 100,93\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

**Пример 3.** Определите температуру кипения и температуру замерзания 5 %-ного водного раствора этилового спирта ( $\rho = 0,99\text{ г/мл} \approx 1\text{ г/мл}$ ). Эбулиоскопическая постоянная воды  $E = 0,52\text{ К}\cdot\text{кг/моль}$ , криоскопическая постоянная воды  $K = 1,86\text{ К}\cdot\text{кг/моль}$ .

**Решение**

$$T_{\text{кип. р-ра}} = T_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta T_{\text{кип}};$$

$$T_{\text{зам. р-ра}} = T_{\text{зам}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta T_{\text{зам}}.$$

Для неэлектролита  $\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m$ ;

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_m.$$

$C_m$  рассчитывают по формуле

$$C_m = \frac{\nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})}.$$

Массу раствора этилового спирта принимают равной  $m_{\text{р-ра}} = 100$  г.  
Тогда

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = m_{\text{р-ра}} \cdot \omega = 100 \text{ г} \cdot 0,05 = 5 \text{ г};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{р-ра}} - m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 100 \text{ г} - 5 \text{ г} = 95 \text{ г} = 0,095 \text{ кг};$$

$$C_m = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5 \text{ г}}{46 \text{ г/моль} \cdot 0,095 \text{ кг}} = 1,144 \text{ моль/кг}.$$

Определяют  $\Delta T_{\text{кип}}$  и  $T_{\text{кип. р-ра}}$ :

$$\Delta T_{\text{кип}} = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль} \cdot 1,144 \text{ моль/кг} = 0,59 \text{ К или } 0,59 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$T_{\text{кип. р-ра}} = T_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta T_{\text{кип}} = 100 \text{ }^\circ\text{C} + 0,59 \text{ }^\circ\text{C} = 100,59 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Определяют  $\Delta T_{\text{зам}}$  и  $T_{\text{зам. р-ра}}$ :

$$\Delta T_{\text{зам}} = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль} \cdot 1,144 \text{ моль/кг} = 2,13 \text{ К или } 2,13 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$T_{\text{зам. р-ра}} = T_{\text{зам}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta T_{\text{зам}} = 0 \text{ }^\circ\text{C} - 2,13 \text{ }^\circ\text{C} = -2,13 \text{ }^\circ\text{C}.$$

*Ответ:*  $T_{\text{кип. р-ра}} = 100,59 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{зам. р-ра}} = -2,13 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Пример 4.** Рассчитайте массовую долю водного раствора глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , температура кипения которого  $100,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Эбулиоскопическая постоянная воды  $E = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ .

**Решение.** Определяют, на сколько градусов повысилась  $T_{\text{кип. р-ра}}$  по сравнению с  $T_{\text{кип. р-ля}}$ , т. е. по сравнению с  $T_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{O})$ :

$$T_{\text{кип. р-ра}} = T_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta T_{\text{кип}},$$

тогда

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип. р-ра}} - T_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{O}) = 100,5^\circ\text{C} - 100,0^\circ\text{C} = 0,5^\circ\text{C} \text{ или } 0,5 \text{ K}.$$

Вычисляют моляльную концентрацию раствора. Для раствора неэлектролита

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m;$$

$$C_m = \Delta T_{\text{кип}} : E = 0,5 \text{ K} : 0,52 \text{ K} \cdot \text{кг/моль} = 0,961 \text{ моль/кг}.$$

Определяют массу глюкозы, содержащейся в 1 кг растворителя (воды), используя формулу

$$C_m = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \cdot m(\text{H}_2\text{O})},$$

откуда

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = C_m \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \cdot m(\text{H}_2\text{O}).$$

С учетом того что  $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ г/моль}$ , получают

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,961 \text{ моль/кг} \cdot 180 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ кг} = 173 \text{ г}.$$

Определяют массу раствора:

$$m_{\text{р-ра}} = m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + m(\text{H}_2\text{O}) = 1173 \text{ г}$$

и рассчитывают массовую долю глюкозы:

$$\omega = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{173 \text{ г}}{1173 \text{ г}} = 0,147.$$

Для расчета массовой доли глюкозы можно использовать также формулу из табл. 3.2:

$$\omega = \frac{C_m M}{C_m M + 1000},$$

$$\omega = \frac{0,961 \text{ моль/кг} \cdot 180 \text{ г/моль}}{0,961 \text{ моль/кг} \cdot 180 \text{ г/моль} + 1000} = 0,147.$$

Ответ:  $\omega = 0,147$ .

**Пример 5.** Определите состав молекулы белого фосфора, если известно, что раствор, полученный при растворении 0,1155 г фосфора

в 19,03 г бензола, замерзает при 5,15 °С. Температура замерзания растворителя  $T_{\text{зам}}(\text{C}_6\text{H}_6) = 5,4$  °С.

**Решение.** Используют формулы

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_m,$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам. р-ля}} - T_{\text{зам. р-ра}},$$

где  $T_{\text{зам. р-ля}} = T_{\text{зам}}(\text{C}_6\text{H}_6)$ .

Тогда

$$\Delta T_{\text{зам}} = 5,4$$

С учетом криоскопической константы бензола  $K = 5,12$  К·кг/моль (табл. 3.3) рассчитывают моляльную концентрацию раствора (концентрацию белого фосфора):

$$C_m = \Delta T_{\text{зам}} : K = 0,25 : 5,12 = 0,049 \text{ моль/кг} = 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}.$$

Кроме того, используют другое соотношение, включающее моляльную концентрацию фосфора:

$$C_m(\text{фосфора}) = \frac{\nu(\text{фосфора})}{m(\text{C}_6\text{H}_6)} = \frac{m(\text{фосфора})}{M(\text{фосфора}) \cdot m(\text{C}_6\text{H}_6)}.$$

Отсюда следует, что молярная масса белого фосфора равна

$$M(\text{фосфора}) = \frac{m(\text{фосфора})}{C_m(\text{фосфора}) \cdot m(\text{C}_6\text{H}_6)} = \frac{0,1155 \text{ г}}{4,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г} \cdot 19,03 \text{ г}} = 123,86 \text{ г/моль}.$$

Поскольку молярная масса атома фосфора равна 30,97 г/моль, то число атомов в молекуле белого фосфора составит

$$123,86 \text{ г/моль} : 30,97 \text{ г/моль} = 4,$$

и молекула белого фосфора имеет состав  $\text{P}_4$ .

Ответ:  $\text{P}_4$ .

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА К ГЛАВЕ 3

### ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 3.2.2

1. К 100 мл 95,72 %-ного раствора серной кислоты (плотность 1,835 г/мл) прилили 400 мл воды. Получили раствор, плотность которого 1,22 г/мл. Рассчитайте массовую долю

$\text{H}_2\text{SO}_4$  в полученном растворе и молярную концентрацию раствора.

*Ответ:* 0,301; 3,74 моль/л

2. Рассчитайте, сколько миллилитров воды необходимо прилить к 100 мл 30 %-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,18 г/мл) для получения 20 %-ного раствора.

*Ответ:* 59 мл.

3. Рассчитайте объем 95,72 %-ного раствора серной кислоты (плотность 1,835 г/мл), необходимый для приготовления 2 л раствора кислоты с молярной концентрацией 0,2 моль/л.

*Ответ:* 22,3 мл.

4. Рассчитайте, сколько литров 0,5 М раствора серной кислоты можно приготовить из 50 мл 80,25 %-ного раствора кислоты (плотность 1,73 г/мл).

*Ответ:* 1,42 л.

5. Вычислите молярную концентрацию и титр 8,8 %-ного раствора карбоната натрия (плотность 1,09 г/мл). Принять объем раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , равным 1 л.

*Ответ:* 0,9 моль/л; 0,0959 г/мл.

6. Рассчитайте молярную концентрацию 19,19 %-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,11 г/мл) и массу  $\text{HNO}_3$ , содержащейся в 2 л этого раствора.

*Ответ:* 3,38 моль/л; 425,88 г.

7. Вычислите массовую долю карбоната калия и молярную концентрацию раствора, содержащего 75 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 300 мл воды (плотность  $\sim 1,0$  г/мл).

*Ответ:* 0,2; 1,45 моль/л.

8. К 2 л 10,97 %-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,06 г/мл) прилили 2 л 2,16 %-ного раствора той же кислоты

(плотность 1,01 г/мл). Вычислите массовую долю  $\text{HNO}_3$  в полученном растворе и молярную концентрацию раствора, допуская, что объем его равен 4 л.

*Ответ:* 0,067; 1,1 моль/л.

9. Для заливки в новый автомобильный аккумулятор нужен 36 %-ный раствор серной кислоты. Какой объем концентрированной серной кислоты, имеющей плотность 1,84 кг/л, необходимо взять для приготовления 10 кг аккумуляторной жидкости?

*Ответ:* 1,96 л.

10. Сколько граммов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  следует растворить в 400 г воды для получения 8 %-ного раствора?

*Ответ:* 34,8 г.

11. В воде массой 40 г растворили железный купорос  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  массой 3,5 г. Определите массовую долю безводного сульфата железа (II) в полученном растворе.

*Ответ:* 0,046.

12. В лаборатории имеется 30 %-ный раствор гидроксида натрия с плотностью 1,33 г/мл. Какой объем этого раствора надо взять для приготовления 250 мл 14 %-ного раствора гидроксида натрия с плотностью 1,15 г/мл?

*Ответ:* 101 мл.

13. При упаривании раствора сульфата натрия соль выделяется в виде кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Какую массу кристаллогидрата можно получить из 200 мл 15 %-ного раствора сульфата натрия, плотность которого 1,14 г/мл?

*Ответ:* 77,6 г.

14. Сколько хлорида калия следует добавить к 450 г 8 %-ного раствора той же соли для получения 12 %-ного раствора?

*Ответ:* 20,5 г.

15. К 300 мл 20 %-ного раствора гидроксида калия с плотностью 1,2 г/мл прибавили 40 г КОН. Определите массовую долю

КОН в новом растворе.

*Ответ:* 0,28.

16. Какова молярная и нормальная концентрация 12 %-ного раствора серной кислоты, плотность которого 1,08 г/мл?

*Ответ:* 1,32 моль/л; 2,64 н.

17. Определите, какая масса ортофосфорной кислоты содержится в растворе объемом 0,5 л, если молярная концентрация эквивалента кислоты равна 0,3 моль экв/л (0,3 н.).

*Ответ:* 4,9 г.

18. Определите молярную концентрацию 20 %-ного раствора NaOH, плотность которого 1,22 г/мл.

*Ответ:* 6,1 моль/л.

19. Вычислите молярную и нормальную концентрацию 30 %-ного раствора азотной кислоты. Плотность раствора равна 1,18 г/мл.

*Ответ:* 5,62 моль/л; 5,62 н.

20. Какой объем 9,3 %-ного раствора  $H_2SO_4$  с плотностью 1,05 г/мл потребуется для приготовления 40 мл раствора серной кислоты с концентрацией 0,35 М?

*Ответ:* 14,05 мл.

21. Рассчитайте массовую долю, молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, мольную долю, моляльную концентрацию и титр раствора вещества (табл. 3.4). Для расчета используйте данные табл. 3.1, значение плотности предложенного раствора и решение примера 10, с. 101.

*Таблица 3.4*

### Варианты задания

	Раствор	№	Раствор	№	Раствор	№	Раствор
--	---------	---	---------	---	---------	---	---------



№	NaCl ρ, г/л		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ρ, г/л		HCl ρ, г/л		CH <sub>3</sub> COOH ρ, г/л
1	1010,0	6	1030,0	11	1015,0	16	1006,0
2	1050,0	7	1050,0	12	1035,0	17	1010,0
3	1080,0	8	1090,0	13	1055,0	18	1018,0
4	1120,0	9	1190,0	14	1080,0	19	1025,0
5	1170,0	10	1250,0	15	1125,0	20	1032,0

### ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 3.3

1. Вычислите массовую долю сахара C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> в водном растворе, температура кристаллизации которого равна –0,6 °С. Криоскопическая константы воды  $K = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ .

*Ответ:* 0,099.

2. В каком объеме воды необходимо растворить 100 г сахара C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> для получения раствора с температурой кипения 100,5 °С? Эбулиоскопическая константа воды  $E = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ .

*Ответ:*  $V = 304 \text{ мл}$ .

3. В каком количестве воды необходимо растворить 100 г глицерина C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> для получения раствора с температурой кристаллизации –0,3 °С? Криоскопическая константа воды  $K$  равна 1,86 К·кг/моль.

*Ответ:* 374,4 моль.

4. Температура кипения раствора глюкозы повысилась на 0,45 °С. На сколько градусов понизится температура кристаллизации этого раствора? Криоскопическая константа воды  $K = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ . Эбулиоскопическая константа воды  $E = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ .

*Ответ:* 1,61 °С.

5. Рассчитайте температуру кипения водного раствора с

массовой долей сахара ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) 15 %. Эбулиоскопическая константа воды  $E = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ .

*Ответ:* 100,27 °С.

6. Соединение массой 0,3 г, имеющее молярную массу 329,3 г/моль, растворено в 10 г воды. Определите температуру кипения и температуру замерзания этого раствора. Эбулиоскопическая константа воды  $E = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ , криоскопическая константа воды  $K = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ .

*Ответ:*  $T_{\text{кип}} = 100,047 \text{ °С}$ ;  
 $T_{\text{зам}} = -0,169 \text{ °С}$ .

7. Раствор глутаминовой кислоты в воде содержит 1,5 г кислоты на 100 г воды. Температура замерзания этого раствора равна  $-0,189 \text{ °С}$ . Криоскопическая константа воды равна  $1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ . Определите молярную массу глутаминовой кислоты.

*Ответ:* 147,6 г/моль.

8. Определите, на сколько градусов понизится температура замерзания раствора при растворении в 1 л воды 20 г белка цитохрома с, имеющего молекулярную массу 12400 г/моль. Криоскопическая константа воды равна  $1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ .

*Ответ:* 0,003 °С.

## Глава 4

### ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

#### Важнейшие понятия

✓ Термодинамические системы: изолированная, закрытая, открытая. Первый закон термодинамики. Энтальпия, тепловой эффект химической реакции, экзотермические реакции, эндотермические реакции, стандартная энтальпия реакции, стандартная энтальпия образования вещества. Закон Гесса, следствия из закона Гесса. Энтальпийная диаграмма химического процесса.

✓ Энтропия, самопроизвольные, несамопроизвольные процессы. Второй и третий законы термодинамики. Стандартная энтропия реакции, стандартная энтропия вещества. Энергия Гиббса, стандартная энергия Гиббса реакции, стандартная энергия Гиббса образования вещества, энтальпийный и энтропийный факторы.

#### 4.1. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Химическая термодинамика изучает превращения одних форм энергии в другие на основе закона сохранения энергии, позволяет установить возможность и направление самопроизвольного протекания химической реакции при данных условиях.

В термодинамике используют понятие *термодинамическая система*. Это общее понятие, которое означает тело или группу тел, находящихся во взаимодействии и отделенных от внешней среды реальной (межфазовой) или условной границей, через которую может осуществляться обмен веществом и энергией между системой и внешней средой. Например, пробирка с химическим веществом или химический стакан с раствором соли есть термодинамические системы.

Различают три типа термодинамических систем: изолированные, закрытые, открытые. *Изолированная система* не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией. *Закрытая система* обменивается с окружающей средой только энергией. *Открытая система* обменивается с окружающей средой как веществом, так и энергией.

В термодинамике для характеристики системы используют функции состояния системы:  $U$  – внутреннюю энергию,  $H$  – энтальпию,  $S$  – энтропию,  $G$  – энергию Гиббса. Эти термодинамические функции отражены в законах термодинамики:

– *первый закон термодинамики* устанавливает количественное соотношение между теплотой, изменением внутренней энергии и работой;

– *второй закон термодинамики* определяет, что в изолированных системах самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии;

– *третий закон термодинамики* гласит о том, что при температуре абсолютного нуля ( $T = 0$  К) энтропия идеального кристалла любого простого или сложного вещества равна нулю.

#### **4.1.1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТАЛЬПИЯ. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ**

Согласно *первому закону термодинамики* количество теплоты, подводимой к системе, расходуется на изменение ее внутренней энергии  $\Delta U$  и совершение работы против внешних сил  $A$ :

$$Q = \Delta U + A.$$

Для химических реакций под работой против внешних сил в основном подразумевают работу против внешнего давления, т. е. работу расширения:

$$A = p\Delta V.$$

Большинство химических реакций протекают при постоянном давлении. Следовательно, теплота, сообщаемая системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы и на совершение работы расширения:

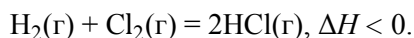
$$Q = \Delta U + p\Delta V = \Delta(U + pV).$$

Величина  $U + pV$  является функцией состояния системы, ее называют *энтальпией* и обозначают  $H$ . Величину  $\Delta U + p\Delta V$  называют изменением энтальпии и обозначают  $\Delta H$ . Следовательно, для химических реакций, протекающих при постоянном давлении, *теплота равна изменению энтальпии*:

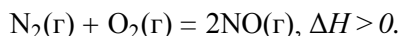
$$Q = \Delta H.$$

Одним из признаков химической реакции является выделение или поглощение теплоты. Количество выделенной или поглощенной теплоты называют *тепловым эффектом химической реакции*. В химической термодинамике тепловой эффект реакции обозначают  $\Delta H$ . Уравнение химической реакции с указанием теплового эффекта ( $\Delta H$ , через запятую), а также агрегатных состояний исходных веществ и продуктов реакции называют термохимическим уравнением. Обозначения агрегатных состояний, таких как *твердое* (т) или *кристаллическое* (к), *растворенное* (р), *жидкое* (ж), *газообразное* (г), указывают в скобках рядом с соответствующими формулами веществ.

Химические реакции, сопровождающиеся выделением теплоты, называются *экзотермическими*. В экзотермических реакциях внутренняя энергия, а значит, энтальпия системы уменьшается, и  $\Delta H$  имеет отрицательное значение ( $\Delta H < 0$ ):



Химические реакции, протекающие с поглощением теплоты, называются *эндотермическими*. В эндотермических реакциях внутренняя энергия возрастает, следовательно, энтальпия системы также возрастает, и  $\Delta H$  имеет положительное значение ( $\Delta H > 0$ ):



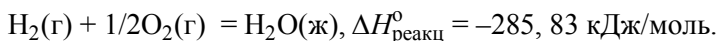
Тепловой эффект химической реакции ( $\Delta H < 0$  или  $\Delta H > 0$ ) обуславливается тем, что реакция сопровождается разрывом химических связей в исходных веществах и образованием химических связей в продуктах реакции. На разрыв связей энергия затрачивается, при образовании связей энергия выделяется. В случае, когда затраченная энергия на разрыв связей в исходных веществах меньше выделенной энергии при образовании связей в продуктах реакции, реакция экзотермическая ( $\Delta H < 0$ ); когда затраченная энергия на разрыв связей больше выделенной энергии при образовании связей – реакция эндотермическая ( $\Delta H > 0$ ).

#### 4.1.2. СТАНДАРТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА. СТАНДАРТНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

При термохимических расчетах, например теплового эффекта реакции, используют понятие о *стандартном состоянии вещества* и *стандартной температуре*. Для газообразных веществ стандартным является состояние при  $p = 101325 \text{ Па}$  ( $p = 1 \text{ атм}$ ), для растворов – при активности компонентов, равной единице. За стандартную принята температура  $T = 298,15 \text{ К}$  ( $t = 25 \text{ °C}$ ).

*Стандартное изменение энтальпии химической реакции* (тепловой эффект реакции) – это изменение энтальпии реакции, исходные вещества и продукты которой находятся в стандартном состоянии и при стандартной температуре. Для краткости вместо термина «стандартное изменение энтальпии химической реакции» используют термины «стандартная энтальпия химической реакции», «энтальпия химической реакции» или «стандартный тепловой эффект реакции». «Стандартное изменение энтальпии химической реакции» и другие перечисленные термины обозначают  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  и измеряют в кДж. Правый верхний индекс «ноль» в  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  означает стандартную величину.

Энтальпия химической реакции зависит от агрегатного состояния реагирующих веществ. Так, термохимические уравнения реакции образования воды из водорода и кислорода имеют вид:

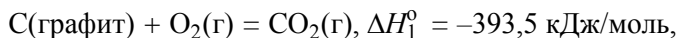


В реакции образования газообразной воды энергии выделяется меньше, чем при образовании жидкой воды, так как в последнем случае дополнительная энергия выделяется за счет конденсации водяного пара. В приведенных уравнениях энтальпия химической реакции выражена в кДж/моль, так как процесс сводится к получению 1 моль воды.

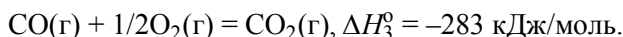
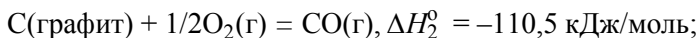
#### 4.1.3. ЗАКОН ГЕССА И СЛЕДСТВИЯ ИЗ НЕГО. СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА

В основе термохимических расчетов лежит закон Г. И. Гесса (1840): *изменение энтальпии в химической реакции не зависит от пути протекания процесса, а определяется только видом и состоянием исходных веществ и продуктов.*

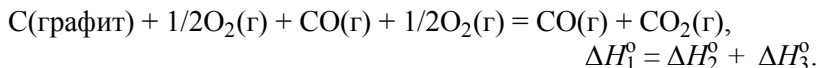
Так, реакцию сжигания графита до  $\text{CO}_2$ , протекающую в одну стадию



можно осуществить в две стадии, сначала сжигая графит до  $\text{CO}$ , затем  $\text{CO}$  сжигая до  $\text{CO}_2$ :



Согласно закону Гесса с термохимическими уравнениями можно проводить действия, как и с алгебраическими. При суммировании уравнений двух стадий получают уравнение реакции

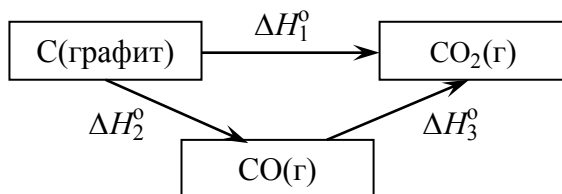


После сокращения одинаковых слагаемых, а именно  $\text{CO}(\text{г})$ , уравнение принимает вид



Таким образом, тепловой эффект окисления графита до  $\text{CO}_2$  будет одним и тем же независимо от того, произойдет ли это окисление в одну стадию или через промежуточное образование оксида углерода (II).

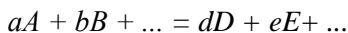
Протекание химической реакции через промежуточные стадии можно представить в виде термохимической схемы (рис. 4.1).



*Рис. 4.1. Термохимическая схема окисления графита через промежуточные стадии*

Практическое значение имеют следствия из закона Гесса:

1) *Стандартная энтальпия химической реакции* (тепловой эффект реакции)  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  равна сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Например, для химической реакции



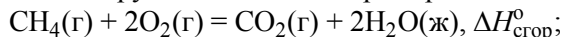
ее тепловой эффект составляет

$$\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} = [d\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(D) + e\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(E) + \dots] - [a\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(A) + b\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(B) + \dots] \text{ или}$$

$$\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{прод}) - \sum \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{исх}).$$

*Стандартной энтальпией образования вещества*  $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}$  называют энтальпию реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ, устойчивых в стандартном состоянии. Энтальпию образования простого вещества, устойчивого в стандартном состоянии ( $\text{H}_2(\text{г})$ ,  $\text{O}_2(\text{г})$ ,  $\text{N}_2(\text{г})$ ,  $\text{C}(\text{графит})$ ,  $\text{Cl}_2(\text{г})$  и др.), и гидратированного протона в водном растворе ( $\text{H}^+(\text{р})$ ) принимают равной нулю. Стандартные энтальпии образования некоторых веществ  $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}$  приведены в табл. П10.

2) *Стандартная энтальпия реакции сгорания*  $\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}$  равна сумме энтальпий сгорания исходных веществ за вычетом суммы энтальпий сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов. Это следствие используют при определении энтальпии сгорания органических веществ, в состав которых входят углерод, водород и другие элементы. В этом случае реакция сгорания – это взаимодействие вещества с кислородом с образованием газообразного  $\text{CO}_2$ , жидкой воды и других веществ. Например:



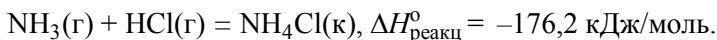
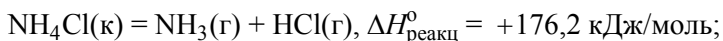
$$\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{сгор } 298}^{\circ} (\text{исх}) - \sum \Delta H_{\text{сгор } 298}^{\circ} (\text{прод}).$$

В подобных реакциях  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  равна  $\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}$ . Тогда

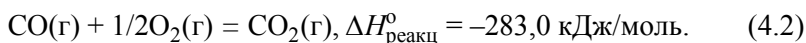
$$\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} = \Delta H_{\text{сгор}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{прод}) - \sum \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{исх}).$$



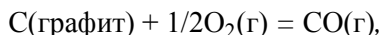
3) *Стандартная энтальпия обратной реакции* по абсолютной величине равна, но по знаку противоположна энтальпии прямой реакции. (закон Лавуазье – Лапласа). Например:



4) *Закон Гесса* дает возможность вычислять тепловые эффекты реакций, которые экспериментально осуществить невозможно. В этом случае составляют систему термохимических уравнений и проводят с ними действия, подобные действиям с алгебраическими уравнениями. Например, энтальпию образования CO измерить невозможно. При горении углерода в условиях недостатка кислорода образуется смесь CO и CO<sub>2</sub>, при избытке кислорода образуется только CO<sub>2</sub>. Тогда расчет стандартной энтальпии образования CO сводится к решению системы из двух уравнений:



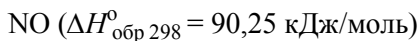
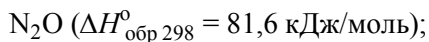
Вычитая (4.2) из (4.1) и сокращая одинаковые слагаемые CO<sub>2</sub>(г), получают



$$\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} = -393,5 \text{ кДж/моль} + 283,0 \text{ кДж/моль} = -110,5 \text{ кДж/моль}.$$

Стандартная энтальпия образования химического соединения позволяет оценить устойчивость этого соединения. Химические соединения, образование которых из простых веществ сопровождается выделением теплоты, называют *экзотермическими соединениями*. Химические соединения, при образовании которых из простых веществ теплота поглощается, называют *эндотермическими соединениями*. Подавляющее большинство химических соединений экзотермические, у которых  $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} < 0$  (см. табл. П10). Чем отрицательнее значение

$\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}$ , тем выше устойчивость химического соединения. Эндотермические соединения неустойчивы, легко разлагаются, и для них  $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} > 0$ . Примеры эндотермических соединений:



и некоторые другие соединения (см. табл. П10).

## 4.2. НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

### 4.2.1. ЭНТРОПИЯ. САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ И ЕСАМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ВТОРОЙ И ТРЕТИЙ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Энтропия  $S$  является количественной мерой неупорядоченности системы. Чем больше энтропия системы, тем больше ее неупорядоченность. Физический смысл энтропии  $S$  выражает формула Больцмана

$$S = k \ln W,$$

где  $k$  – константа Больцмана,  $W$  – термодинамическая вероятность системы, равная числу микросостояний, которые необходимы для осуществления данного макросостояния.

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,31 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}.$$

Любая система состоит из огромного числа частиц (молекул, атомов, ионов), и характеристика каждой частицы (положение в пространстве, скорость и направление движения) определяет ее микросостояние. Поскольку число микросостояний велико, то и численное значение  $W$  огромно.

Все процессы разделяют на две большие группы: 1) самопроизвольные процессы, которые могут протекать без подвода энергии от внешнего источника (или без затраты работы извне); 2) несамопроизвольные процессы, для осуществления которых требуется энергия извне. К *самопроизвольным процессам* относятся реакция

нейтрализации кислоты щелочью в растворе, ржавление железа, химическая реакция, являющаяся источником энергии в батарее. Примерами *несамопроизвольного процесса* служат передача теплоты от холодного к более теплому телу, процессы на аноде и катоде, протекающие при электролизе.

Согласно второму закону термодинамики в изолированных системах (изолированная система не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией) самопроизвольно протекают только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает:  $\Delta S > 0$ . Таким образом, *в изолированной системе энтропия является критерием термодинамической возможности самопроизвольного протекания процесса*.

Абсолютное значение энтропии простого и сложного веществ можно рассчитать, тогда как абсолютные значения внутренней энергии и энтальпии системы определить невозможно. Это вытекает из третьего закона термодинамики, согласно которому при температуре абсолютного нуля ( $T = 0$  К) энтропия идеального кристалла любого простого или сложного вещества равна нулю. Так, в правильно образованном кристалле по мере понижения температуры амплитуда колебаний атомов (ионов) в узлах кристаллической решетки уменьшается, и термодинамическая вероятность  $W$  также уменьшается. При температуре  $T = 0$  К атомы (ионы) «вмерзают» в узлы кристаллической решетки, и термодинамическая вероятность достигает минимального значения  $W = 1$ . Тогда в соответствии с уравнением Больцмана энтропия равна нулю:

$$S = k \ln 1 = 0.$$

#### 4.2.2. СТАНДАРТНАЯ ЭНТРОПИЯ ВЕЩЕСТВА

*Стандартная энтропия* – это абсолютная энтропия, соответствующая стандартному состоянию вещества при данной температуре. Стандартная энтропия вещества при стандартной температуре обозначается  $S_{298}^0$  и измеряется в Дж/(К·моль). Стандартная энтропия любого вещества величина положительная ( $S_{298}^0 > 0$ ).

Существует ряд закономерностей между структурой вещества и его энтропией:

1. Энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое, из жидкого – в газообразное. В кристалле существует ближний и дальний порядок, в жидкости – только ближний порядок. Для газообразного состояния характерен полный беспорядок частиц, сила межмолекулярного притяжения между ними очень мала, а межмолекулярные расстояния и подвижность молекул очень велики. Следовательно, наименьшая энтропия вещества  $S_{298}^0$  в кристаллическом состоянии, наибольшая – в газообразном:

	C(к)	Br <sub>2</sub> (ж)	Au(к)	GeCl <sub>4</sub> (ж)	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ж)
$S_{298}^0$ , Дж/(К·моль)	5,74	152,2	47,4	251,0	121,4

	C(г)	Br <sub>2</sub> (г)	Au(г)	GeCl <sub>4</sub> (г)	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)
$S_{298}^0$ , Дж/(К·моль)	158	245,5	180,41	347,7	238,36

2. Энтропия возрастает при растворении кристаллического или жидкого вещества в воде:

	NH <sub>2</sub> OH (к)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ж)	NaCl (к)	NaNO <sub>3</sub> (к)	HCOOH (ж)
$S_{298}^0$ , Дж/(К·моль)	66,5	109,5	72,12	116	129

	NH <sub>2</sub> OH (р)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (р)	NaCl (р)	NaNO <sub>3</sub> (р)	HCOOH (р)
$S_{298}^0$ , Дж/(К·моль)	167,4	142,4	115,5	207	164

3. Энтропия уменьшается при растворении газа в воде или другом растворителе:

	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-(\text{г})$	$\text{HCl}(\text{г})$	$\text{HI}(\text{г})$	$\text{H}_2\text{S}(\text{г})$
$S_{298}^\circ$ , Дж/(К·моль)	307,94	186,8	206,48	205,7
	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-(\text{р})$	$\text{HCl}(\text{р})$	$\text{HI}(\text{р})$	$\text{H}_2\text{S}(\text{р})$
$S_{298}^\circ$ , Дж/(К·моль)	201,33	56,5	111,3	121,3

4. Энтропия возрастает при увеличении массы частиц вещества, если другие условия остаются без изменений:

	$\text{F}_2(\text{г})$	$\text{Cl}_2(\text{г})$	$\text{Br}_2(\text{г})$	$\text{I}_2(\text{г})$	$\text{At}_2(\text{г})$
$S_{298}^\circ$ , Дж/(К·моль)	202,9	222,9	245,5	260,6	276,1

5. Энтропия возрастает по мере усложнения химического состава вещества:

	$\text{NO}(\text{г})$	$\text{NO}_2(\text{г})$	$\text{NO}_2\text{Cl}(\text{г})$	$\text{NaBr}(\text{к})$	$\text{NaBrO}_3(\text{к})$
$S_{298}^\circ$ , Дж/(К·моль)	210,6	240,2	272,0	86,8	130,5

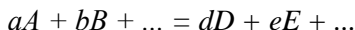
6. Энтропия, как правило, повышается с увеличением мягкости вещества. Самый твердый из минералов – алмаз, он имеет наименьшее значение энтропии. Мягкость щелочных металлов возрастает при переходе от Na к Cs, что подтверждается увеличением энтропии вещества:

	$\text{C}(\text{алмаз})$	$\text{Be}$	$\text{Na}$	$\text{K}$	$\text{Rb}$	$\text{Cs}$
$S_{298}^\circ$ , Дж/(К·моль)	2,36	9,5	51,45	71,45	76,2	84,35

Значения стандартной энтропии  $S_{298}^\circ$  для некоторых веществ приведены в табл. П10. Их используют при определении стандартного изменения энтропии химической реакции  $\Delta S_{\text{реакц}}^\circ$ .

#### 4.2.3. ВЫЧИСЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТРОПИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Для химической реакции



стандартное изменение энтропии будет

$$\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} = (dS_{298}^{\circ}(D) + eS_{298}^{\circ}(E) + \dots) - (aS_{298}^{\circ}(A) + bS_{298}^{\circ}(B) + \dots)$$

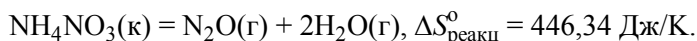
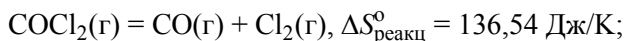
или

$$\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} = \sum S_{298}^{\circ} (\text{прод}) - \sum S_{298}^{\circ} (\text{исх}).$$

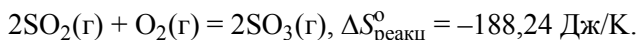
Для краткости вместо термина «стандартное изменение энтропии химической реакции» используют термин «стандартная энтропия химической реакции» или «энтропия химической реакции». Перечисленные термины относятся к стандартному изменению энтропии реакции  $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}$ . Энтропия химической реакции  $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}$  измеряется в Дж/К.

Стандартное изменение энтропии химической реакции может быть положительным, отрицательным и равным нулю. Увеличение беспорядка в системе приводит к увеличению энтропии химической реакции ( $\Delta S > 0$ ), переход системы в более упорядоченное состояние – к уменьшению энтропии реакции ( $\Delta S < 0$ ). Знак изменения энтропии, т. е.  $\Delta S > 0$  или  $\Delta S < 0$ , можно предсказать по характеру термохимического уравнения, не проводя при этом расчета:

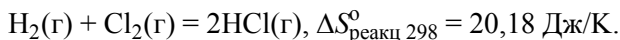
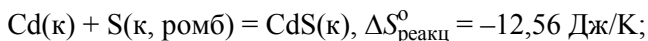
1)  $\Delta S > 0$  в том случае, когда в результате реакции увеличивается объем системы (объем газообразных веществ),  $\Delta V > 0$ . Например:



2)  $\Delta S < 0$  в том случае, когда в результате реакции уменьшается объем системы (объем газообразных веществ),  $\Delta V < 0$ . Например:



3) Знак энтропии предсказать затруднительно, когда ее величина изменяется незначительно. Это характерно для реакций между твердыми, а также между газообразными веществами, протекающими без изменения объема системы. Например:



#### 4.2.4. ЭНЕРГИЯ ГИББСА И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ

Химические процессы чаще всего протекают при постоянном давлении и температуре ( $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) в закрытых системах (система, которая обменивается с внешней средой энергией, но не веществом). В этом случае за критерий направленности самопроизвольного протекания процесса принимают *энергию Гиббса*,

$$G = H - TS,$$

изменение которой выражается зависимостью

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

В закрытой системе:

- процесс, сопровождающийся уменьшением энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ), протекает самопроизвольно в прямом направлении, т. е. термодинамически возможен;

- увеличение энергии Гиббса системы ( $\Delta G > 0$ ) приводит к тому, что протекание процесса термодинамически невозможно в прямом направлении и возможно его самопроизвольное протекание в обратном направлении;

- при  $\Delta G = 0$  в системе устанавливается термодинамическое равновесие.

#### 4.2.5. ВЛИЯНИЕ ЭНТАЛЬПИЙНОГО И ЭНТРОПИЙНОГО ФАКТОРОВ НА НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

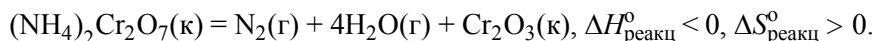
Для определения *термодинамической возможности* протекания химической реакции при  $p = 101,3$  кПа и постоянной температуре используют уравнение

$$\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} T = \Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} - T \Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}, \quad (4.3)$$

где  $\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} T$  – стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции (или стандартная энергия Гиббса химической реакции);  $T$  в нижнем индексе – температура, при которой протекает реакция;  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  – стандартная энтальпия;  $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}$  – стандартная энтропия реакции.

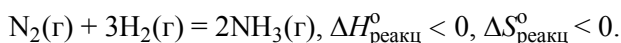
Анализ уравнения (4.3) показывает, что знак  $\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} T$  ( $\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} T < 0$ ,  $\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} T > 0$ ), а следовательно, и термодинамическая возможность самопроизвольного протекания процесса зависят от двух факторов: энтальпийного  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  и энтропийного  $T \Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}$ . *Энтальпийный фактор*  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  отражает стремление системы к состоянию с минимумом энергии ( $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} < 0$ ). Это достигается объединением частиц за счет прочных химических связей в более сложные. *Энтропийный фактор* характеризует стремление системы к максимальному беспорядку ( $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} > 0$ ). Направление химической реакции (прямое или обратное) определяется тем, какой из противодействующих факторов преобладает – энтальпийный или энтропийный. Возможны следующие направления реакций при различных соотношениях энтальпийного и энтропийного факторов в уравнении (4.3):

1) При  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} < 0$  и  $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} > 0$  энтальпийный фактор ( $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$ ) и энтропийный фактор ( $T \Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}$ ) при всех значениях  $T$  обеспечивают отрицательное значение энергии Гиббса ( $\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} T < 0$ ), т. е. благоприятствуют протеканию реакции в прямом направлении. Значит, при таком соотношении энтальпийного и энтропийного факторов реакция протекает необратимо и самопроизвольно в прямом направлении при любой температуре. К подобной реакции относится разложение дихромата аммония:

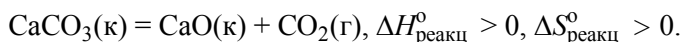




2) При  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} < 0$  и  $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} < 0$  в условиях низких температур энтальпийный фактор определяет отрицательный знак  $\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} T$ , т. е. благоприятствует протеканию реакции в прямом направлении, поскольку отрицательное значение энтальпии ( $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} < 0$ ) при низких температурах  $T$  не перекрывается величиной энтропийного фактора ( $T\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}$ ). В то же время отрицательное значение энтропии ( $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} < 0$ ) указывает на тенденцию протекания процесса в обратном направлении при высоких температурах. Значит, при данном соотношении энтальпийного и энтропийного факторов реакция обратима, и ее протекание в прямом направлении достигается при невысоких температурах. Например:



3) При  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} > 0$  и  $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} > 0$  отрицательная величина энтропийного фактора ( $T\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}$ ) при высоких температурах  $T$  перекрывает положительное значение энтальпии эндотермического процесса ( $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} > 0$ ), что обуславливает отрицательное значение энергии Гиббса ( $\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} T < 0$ ) и термодинамическую возможность протекания реакции в прямом направлении. Энтропийный фактор благоприятствует протеканию реакции в прямом направлении, а энтальпийный фактор – в обратном направлении, значит, реакция обратима, и ее протекание в прямом направлении достигается при высоких температурах. Так, реакция разложения карбоната кальция протекает в прямом направлении при повышенной температуре:

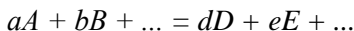


4) При  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} > 0$  и  $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} < 0$  энтальпийный и энтропийный факторы не обеспечивают отрицательного значения энергии Гиббса. Независимо от температуры  $T$  энергия Гиббса имеет положительное значение ( $\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} T > 0$ ). Значит, при таком соотношении энтальпийного и энтропийного факторов протекание реакции в прямом направлении термодинамически невозможно, т. е. реакция реально не осуществима.

#### 4.2.6. ВЫЧИСЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Значение  $\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ}$  рассчитывают двумя способами.

*Первый способ* аналогичен методу расчета  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  и  $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}$ . Для процесса



$$\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} = [d\Delta G_{\text{обр } 298}^{\circ}(D) + e\Delta G_{\text{обр } 298}^{\circ}(E) + \dots] - [a\Delta G_{\text{обр } 298}^{\circ}(A) + b\Delta G_{\text{обр } 298}^{\circ}(B) + \dots]$$

или

$$\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} = \sum \Delta G_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{прод}) - \sum \Delta G_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{исх}),$$

где  $\Delta G_{\text{обр } 298}^{\circ}$  – *стандартная энергия Гиббса образования вещества* (табл. П10), определяемая как стандартная энергия Гиббса реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии, и измеряется в кДж/моль. Стандартную энергию Гиббса образования простого вещества  $\Delta G_{\text{обр } 298}^{\circ}$  в устойчивом состоянии и гидратированного протона в водном растворе ( $\text{H}^{+}(\text{p})$ ) принимают равной нулю.

При *втором способе*  $\Delta G_{\text{реакц } T}^{\circ}$  рассчитывают, используя формулу

$$\Delta G_{\text{реакц } T}^{\circ} = \Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ},$$

где  $\Delta G_{\text{реакц } T}^{\circ}$  и  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  измеряют в кДж, а  $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}$  – в Дж/К. Этот способ расчета используют в следующих случаях:

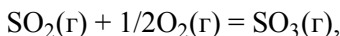
- 1) когда по условию задания известны значения  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  и  $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}$ ;
- 2) когда рассчитывают  $\Delta G_{\text{реакц } T}^{\circ}$  при заданной температуре, при этом допускают, что энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры  $T$ , а именно  $\Delta H_{\text{реакц } T}^{\circ} = \Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  и  $\Delta S_{\text{реакц } T}^{\circ} = \Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}$ .

## ПРАКТИКА К ГЛАВЕ 4

### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ К РАЗДЕЛУ 4.1

#### ВЫЧИСЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ, ЭНТАЛЬПИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ, ЭНТАЛЬПИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ. СОСТАВЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙНЫХ ДИАГРАММ

**Пример 1.** Рассчитайте стандартную энтальпию (стандартный тепловой эффект) реакции

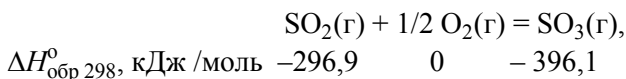


используя стандартные энтальпии образования исходных веществ и продукта (см. табл. П10).

**Решение.** Согласно первому следствию из закона Гесса, для вычисления стандартной энтальпии химической реакции используют формулу

$$\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{прод}) - \sum \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{исх}).$$

Записывают значения  $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}$  под формулами веществ в уравнении



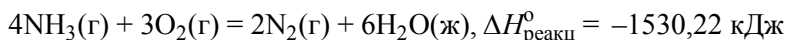
Тогда

$$\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} = \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{SO}_3(\text{г})) - [\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{SO}_2(\text{г})) + 1/2 \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{O}_2(\text{г}))].$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} &= 1 \text{ моль} \cdot (-396,1 \text{ кДж/моль}) - \\ &- [1 \text{ моль} \cdot (-296,9 \text{ кДж/моль}) + 1/2 \text{ моль} \cdot 0] = -99,2 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Энтальпия реакции  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} < 0$ , следовательно, реакция экзотермическая.

**Пример 2.** На основании термохимического уравнения



рассчитайте стандартную энтальпию образования воды при известных значениях стандартных энтальпий образования другого продукта реакции и исходных веществ (см. табл. П10).

**Решение.** В соответствии с первым следствием из закона Гесса стандартная энтальпия приведенной реакции:

$$\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} = [2\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(\text{N}_2(\text{г})) + 6\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{ж}))] - \\ - [4\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(\text{NH}_3(\text{г})) + 3\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(\text{O}_2(\text{г}))],$$

отсюда

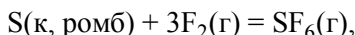
$$\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = 1/6[\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} - 2\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(\text{N}_2(\text{г})) + \\ + 4\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(\text{NH}_3(\text{г})) + 3\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(\text{O}_2(\text{г}))] = \\ = 1/6 \text{ моль} [-1530,22 \text{ кДж} - 2 \text{ моль} \cdot 0 + 4 \text{ моль} \cdot (-46,19 \text{ кДж/моль}) + \\ + 3 \text{ моль} \cdot 0] = -285,83 \text{ кДж/моль}.$$

$$\text{Ответ: } \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -285,83 \text{ кДж/моль}.$$

**Пример 3.** Исходя из уравнений определите, для какой из приведенных реакций стандартная энтальпия является стандартной энтальпией образования  $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}$  вещества  $\text{SF}_6$  в газообразном состоянии. Ответ обоснуйте.

- 1)  $\text{S}(\text{к, ромб}) + 3\text{F}_2(\text{г}) = \text{SF}_6(\text{г});$
- 2)  $\text{SF}_4(\text{г}) + \text{F}_2(\text{г}) = \text{SF}_6(\text{г});$
- 3)  $\text{SF}_6(\text{г}) = \text{SF}_4(\text{г}) + \text{F}_2(\text{г});$
- 4)  $\text{SF}_6(\text{г}) = \text{SF}_6(\text{к});$
- 5)  $\text{S}(\text{к, ромб}) + 3\text{F}_2(\text{г}) = \text{SF}_6(\text{к}).$

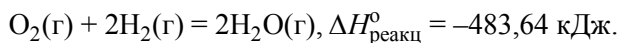
**Решение.** Стандартной энтальпией образования вещества  $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}$  называют энтальпию реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии. Этому условию отвечает термохимическое уравнение реакции



в котором 1 моль  $\text{SF}_6$  в газообразном состоянии образуется при взаимодействии простых веществ, устойчивых в стандартном состоянии (стандартная энтальпия образования взаимодействующих простых веществ равна нулю).

**Пример 4.** Стандартная энтальпия реакции взаимодействия 1 моль кислорода и 2 моль водорода с образованием газообразной воды составляет  $-483,64$  кДж. Рассчитайте стандартную энтальпию образования продукта реакции.

**Решение.** Составляют термохимическое уравнение:



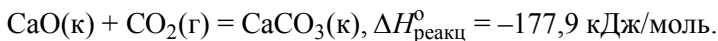
Под стандартной энтальпией образования вещества  $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}$  понимают энтальпию реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ, устойчивых в стандартном состоянии. Согласно приведенному уравнению в ходе реакции образуется 2 моль воды. Следовательно,

$$\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = -483,64 \text{ кДж}/2 \text{ моль} = -241,82 \text{ кДж/моль.}$$

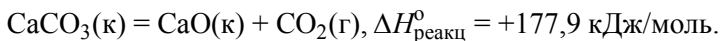
$$\text{Ответ: } \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = -241,82 \text{ кДж/моль.}$$

**Пример 5.** Стандартная энтальпия реакции  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  взаимодействия оксида кальция и оксида углерода (IV) составляет  $-177,9$  кДж/моль. Какова стандартная энтальпия обратной реакции?

**Решение.** Составляют уравнение исходной реакции:

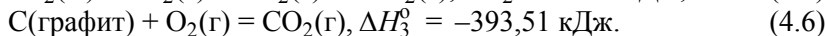
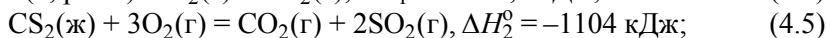
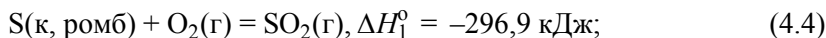


Согласно закону Лавуазье – Лапласа стандартная энтальпия обратной реакции по абсолютной величине равна, но по знаку противоположна энтальпии прямой реакции. Следовательно,

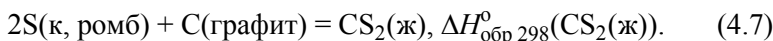


$$\text{Ответ: } \Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} = +177,9 \text{ кДж/моль.}$$

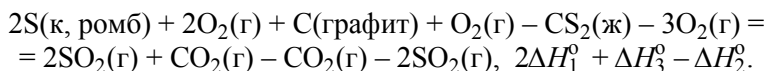
**Пример 6.** Рассчитайте стандартную энтальпию образования жидкого сероуглерода, используя стандартные энтальпии реакций:



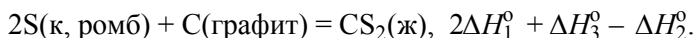
**Решение.** Стандартная энтальпия образования вещества  $\Delta H_{\text{обр } 298}^\circ$  – это энтальпия реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии. Для расчета  $\Delta H_{\text{обр } 298}^\circ(\text{CS}_2(\text{ж}))$  составляют термохимическое уравнение образования 1 моль жидкого сероуглерода из простых веществ:



Для получения уравнения (4.7) с уравнениями (4.4) – (4.6) проводят следующие алгебраические действия: умножают на 2 (4.4), суммируют это преобразованное уравнение с (4.6) и вычитают (4.5). Аналогичные действия проводят и со стандартными энтальпиями реакций. Тогда



После сокращения одинаковых слагаемых получают



Тогда

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр } 298}^\circ(\text{CS}_2(\text{ж})) &= 2 \cdot (-296,9 \text{ кДж}) + (-393,51 \text{ кДж}) - (-1104 \text{ кДж}) = \\ &= 116,7 \text{ кДж, или } 116,7 \text{ кДж/моль (CS}_2(\text{ж})). \end{aligned}$$

$$\text{Ответ: } \Delta H_{\text{обр } 298}^\circ(\text{CS}_2(\text{ж})) = 116,7 \text{ кДж/моль.}$$

**Пример 7.** По термохимическим уравнениям определите, для какой реакции фазовый переход сопровождается поглощением теплоты, для какой – выделением теплоты. Укажите знак изменения стандартной энтальпии фазового перехода:

- 1)  $\text{Cu(к)} \rightarrow \text{Cu(г)}$ ;
- 2)  $\text{K(г)} \rightarrow \text{K(к)}$ ;
- 3)  $\text{S(ромб)} \rightarrow \text{S(г)}$ ;
- 4)  $\text{I}_2(\text{к}) \rightarrow \text{I}_2(\text{г})$ ;
- 5)  $\text{Br}_2(\text{г}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{ж})$ .

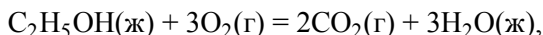
**Решение.** Энтальпия образования простого вещества, устойчивого в стандартном состоянии, равна нулю. Фазовый переход простого вещества из устойчивого стандартного состояния протекает с затратой энергии, и, следовательно,  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} > 0$ . Фазовый переход простого вещества в устойчивое стандартное состояние сопровождается выделением энергии,  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} < 0$ . Следовательно,

- 1)  $\text{Cu(к)} \rightarrow \text{Cu(г)}, \Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} > 0$ ;
- 2)  $\text{K(г)} \rightarrow \text{K(к)}, \Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} < 0$ ;
- 3)  $\text{S(к, ромб)} \rightarrow \text{S(г)}, \Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} > 0$ ;
- 4)  $\text{I}_2(\text{к}) \rightarrow \text{I}_2(\text{г}), \Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} > 0$ ;
- 5)  $\text{Br}_2(\text{г}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{ж}), \Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} < 0$ .

**Пример 8.** Рассчитайте стандартную энтальпию реакции сгорания этанола  $\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}$ .

**Решение.** За стандартную энтальпию сгорания этанола  $\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(ж)})$  принимают энтальпию реакции  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  окисления 1 моль этанола кислородом с образованием оксида углерода  $\text{CO}_2(\text{г})$  и жидкой воды  $\text{H}_2\text{O(ж)}$ . Поэтому составляют термохимическое уравнение сгорания этанола и рассчитывают  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  с использованием значений стандартных энтальпий образования:

- этанола  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(ж)}) = -277,63 \text{ кДж/моль}$ ,
- углекислого газа  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298 (\text{CO}_2(\text{г})) = -393,51 \text{ кДж/моль}$ ,
- воды  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298 (\text{H}_2\text{O(ж)}) = -285,83 \text{ кДж/моль}$ :



$$\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ} = \Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298 (\text{прод}) - \sum \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298 (\text{исх}).$$

$$\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} = [2\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298 (\text{CO}_2(\text{г})) + 3\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298 (\text{H}_2\text{O(ж)})] - \\ - [\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(ж)}) + 3\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298 (\text{O}_2(\text{г}))].$$

Тогда

$$\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} = [2 \text{ моль} \cdot (-393,51 \text{ кДж/моль}) + \\ + 3 \text{ моль} \cdot (-285,83 \text{ кДж/моль})] - [1 \text{ моль} \cdot (-277,63 \text{ кДж/моль}) + \\ + 3 \text{ моль} \cdot 0] = -1366,88 \text{ кДж}.$$

*Ответ:*  $\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})) = \Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} = -1366,88 \text{ кДж/моль}.$

**Пример 9.** Рассчитайте энергию химической связи (энтальпию связи) в молекуле HCl по известным значениям энтальпии образования HCl и энергии диссоциации молекул водорода и хлора.

**Решение.** За энтальпию связи или энтальпию разрыва связи принимают энтальпию процесса распада молекул газообразного вещества на атомы в газообразном состоянии. Для двухатомных молекул энтальпия связи соответствует энергии диссоциации, и ее обозначают  $\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}$ . На разрыв химической связи энергия затрачивается, процесс относится к эндотермическим, поэтому  $\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ} > 0$ . При образовании связи энергия выделяется, процесс экзотермический, и энтальпия образования связи  $\Delta H_{\text{обр. связи}}^{\circ} < 0$ .

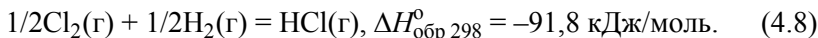
Для решения задачи необходимые значения энтальпии образования HCl находят в табл. П10, а энергии диссоциации молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$  – в табл. П8:

$$\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(\text{HCl}) = -91,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}(\text{H}_2) = 436 \text{ кДж/моль};$$

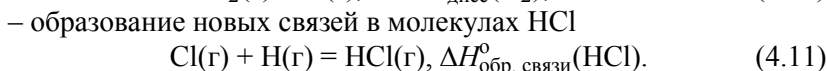
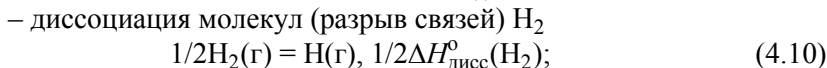
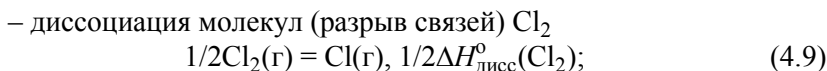
$$\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}(\text{Cl}_2) = 242,6 \text{ кДж/моль}.$$

Составляют термохимическое уравнение образования 1 моль HCl из простых веществ  $\text{Cl}_2$  и  $\text{H}_2$ :



Любая химическая реакция протекает с перегруппировкой атомов, что заключается в разрыве связей в исходных веществах и образовании новых связей в продуктах. Реакцию (4.8) можно осуществить через три стадии:





Суммируя уравнения реакций (4.9) – (4.11) и их энтальпии, получают



$$1/2\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}(\text{Cl}_2) + 1/2\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}(\text{H}_2) + \Delta H_{\text{обр. связи}}^{\circ}(\text{H} - \text{Cl}).$$

В соответствии с законом Гесса сумма тепловых эффектов реакций (4.9) – (4.11) равна тепловому эффекту реакции (4.8):

$$\Delta H_{\text{обр. 298}}^{\circ}(\text{HCl}) = 1/2\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}(\text{Cl}_2) + 1/2\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}(\text{H}_2) + \Delta H_{\text{обр. связи}}^{\circ}(\text{H} - \text{Cl}).$$

Отсюда

$$\Delta H_{\text{обр. связи}}^{\circ}(\text{H} - \text{Cl}) = \Delta H_{\text{обр. 298}}^{\circ}(\text{HCl}) - 1/2\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}(\text{Cl}_2) - 1/2\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}(\text{H}_2),$$

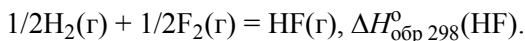
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр. связи}}^{\circ}(\text{H} - \text{Cl}) &= -91,8 \text{ кДж/моль} - 121,3 \text{ кДж/моль} - \\ &- 218 \text{ кДж/моль} = -431,1 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Таким образом,  $\Delta H_{\text{обр. связи}}^{\circ}(\text{H} - \text{Cl}) = -431,1 \text{ кДж/моль}$  (экзотермический процесс), тогда как энтальпия связи (разрыва связи)  $\Delta H_{\text{связи}}^{\circ}(\text{H} - \text{Cl}) = 431,1 \text{ кДж/моль}$  (эндотермический процесс).

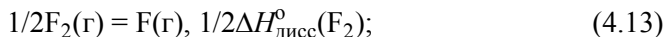
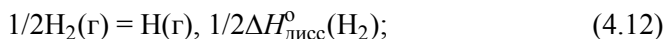
$$\text{Ответ: } \Delta H_{\text{связи}}^{\circ}(\text{H} - \text{Cl}) = 431,1 \text{ кДж/моль}.$$

**Пример 10.** Вычислите стандартную энтальпию образования  $\text{HF}$  по известным значениям энергии диссоциации  $\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HF}$  (см. табл. П8) и постройте энтальпийную диаграмму.

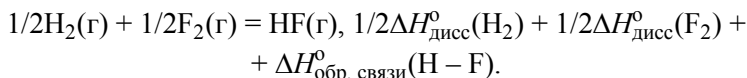
**Решение.** Составляют термохимическое уравнение реакции образования 1 моль  $\text{HF}$  из простых веществ  $\text{F}_2$  и  $\text{H}_2$ :



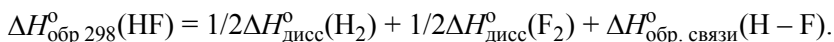
Согласно закону Гесса данную реакцию можно осуществить через три стадии (разрыв связей в исходных веществах и образование новых связей в продукте реакции):



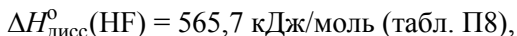
Суммируя уравнения (4.12) – (4.14) и соответствующие им стандартные энтальпии реакций, получают



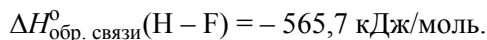
В соответствии с законом Гесса



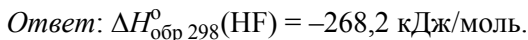
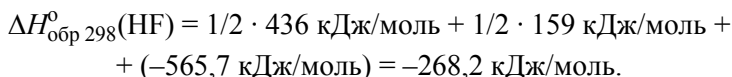
Как следует из полученного уравнения, для расчета  $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(\text{HF})$  необходимо значение  $\Delta H_{\text{обр. связи}}^{\circ}(\text{H} - \text{F})$ . Энтальпия образования связи  $\text{H} - \text{F}$  равна по величине и противоположна по знаку энергии диссоциации  $\text{HF}$ . По условию задачи



следовательно,



Отсюда



Энтальпийную диаграмму образования фторида водорода из простых веществ строят с соблюдением выбранного масштаба для значения энтальпии (рис. 4.2). Диаграмма содержит несколько уровней энтальпии. Разность уровней свидетельствует об изменении энтальпии вещества при переходе из одного состояния в другое. Стрелка, направленная вверх, означает, что химический процесс протекает с затратой энергии; стрелка, направленная вниз, показывает процесс, протекающий с выделением энергии.

Построение начинают с уровня, соответствующего простым веществам  $1/2\text{H}_2(\text{г}) + 1/2\text{F}_2(\text{г})$  в устойчивом состоянии, энтальпия которых равна нулю. От этого уровня стрелка направлена вверх до уровня  $\text{H}(\text{г}) + 1/2\text{F}_2(\text{г})$ . Разность уровней отвечает энергии  $1/2\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}(\text{H}_2)$ , затрачиваемой на разрыв связи в молекуле  $\text{H}_2$ .

Следующий уровень соответствует энтальпии атомов  $\text{H}(\text{г}) + \text{F}(\text{г})$ . Стрелка, направленная вверх к этому уровню, свидетельствует также о затрате энергии на разрыв связи в молекуле  $\text{F}_2(\text{г})$  [ $1/2\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}(\text{F}_2)$ ].

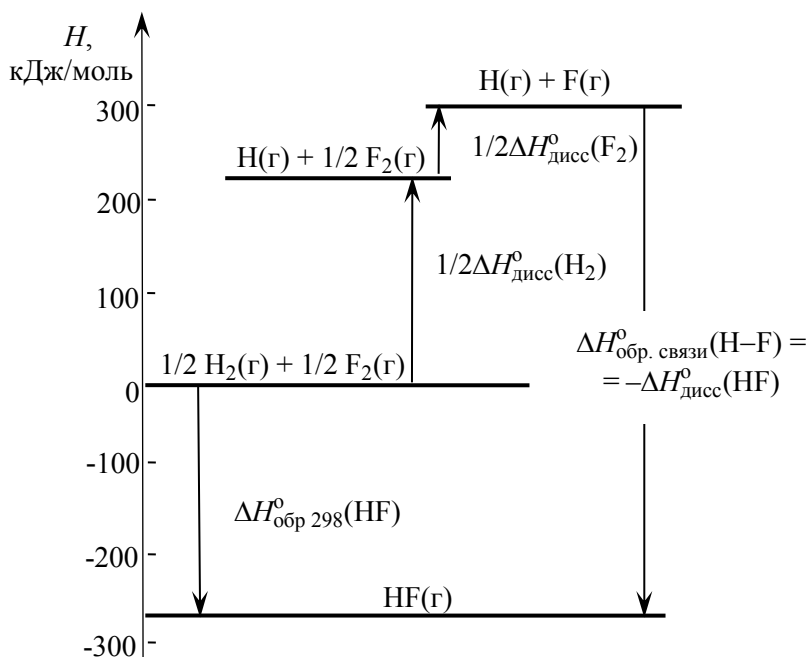


Рис. 4.2. Энтальпийная диаграмма образования  $\text{HF}$  из простых веществ

Таким образом, верхний уровень содержит атомы водорода и фтора в газообразном состоянии, которые при взаимодействии образуют фторид водорода. Образование химической связи сопровождается выделением энергии. При этом энергия системы уменьшается, что на диаграмме показано стрелкой, направленной от самого верхнего ее уровня к самому нижнему, отвечающему молекулам HF. Разность этих уровней соответствует энергии образования связи H – F, которая равна по величине и противоположна по знаку энергии диссоциации HF. Из условия задачи  $\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}(\text{HF}) = 565,7 \text{ кДж/моль}$ . Следовательно,  $\Delta H_{\text{обр. связи}}^{\circ}(\text{H} - \text{F}) = -565,7 \text{ кДж/моль}$ .

Для определения на диаграмме уровня энтальпии образования вещества  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298$  из простых веществ следует помнить, что расположение уровня зависит от величины энергии, выделенной при образовании химической связи в веществе, и величины энергии, затраченной на разрыв связи в исходных веществах. Сопоставление значений этих энергий приводит к следующим результатам:

1) если энергия, выделяемая при образовании связи в веществе, меньше энергии, затраченной на разрыв связи в исходных веществах, то уровень энтальпии образования вещества будет выше нулевого уровня:  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298 > 0$ ;

2) если энергия, выделяемая при образовании связи в веществе, больше энергии, затраченной на разрыв связи в исходных веществах, то уровень энтальпии образования вещества будет ниже нулевого уровня:  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298 < 0$ .

Согласно проведенным в данном примере расчетам  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298(\text{HF}) < 0$ , следовательно, на диаграмме уровень энтальпии образования HF будет ниже нулевого уровня.

**Пример 11.** Вычислите энергию кристаллической решетки  $\Delta H_{\text{кр. реш}}^{\circ}$  фторида калия KF, если:

$$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298 (\text{KF}(\text{к})) = -567,4 \text{ кДж/моль};$$

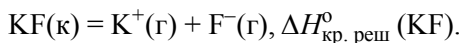
$$\Delta H_{\text{атом}}^{\circ} (\text{K}(\text{к})) = 89,16 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{ион}}^{\circ} (\text{K}) = 418,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ} (\text{F}_2) = 159 \text{ кДж/моль};$$

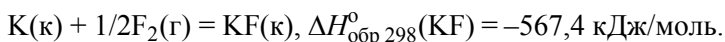
$$\Delta H_{\text{ср. эл}}^{\circ} (\text{F}) = -328 \text{ кДж/моль}.$$

**Решение.** За энергию кристаллической решетки принимают количество энергии, которое необходимо затратить на разрыв ионных связей в кристаллической решетке и удаление ионов на бесконечно большое расстояние:



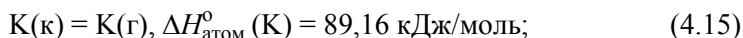
Для решения задачи рассматривают процесс образования кристаллического фторида калия, который можно представить в виде двух схем.

По *первой схеме* фторид калия образуется из простых веществ в их устойчивом состоянии, и энтальпия реакции соответствует энтальпии образования кристаллического KF:

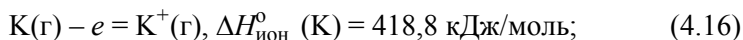


*Вторая схема* рассматривает образование кристаллического KF из ионов  $\text{K}^+(\text{г})$  и  $\text{F}^-(\text{г})$ , в свою очередь образующихся из простых веществ по следующим стадиям:

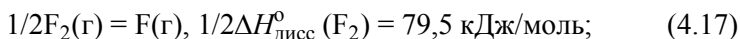
– атомизация (возгонка, сублимация) кристаллического калия:



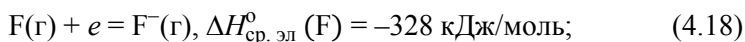
– ионизация атомов калия (отрыв одного электрона):



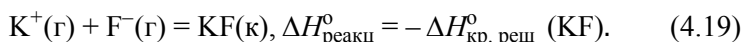
– диссоциация молекул фтора на атомы:



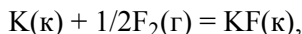
– присоединение электрона к атомам фтора (энергия сродства к электрону):



– взаимодействие ионов  $\text{K}^+(\text{г})$  и  $\text{F}^-(\text{г})$ :



При сложении термохимических уравнений для стадий (4.15) – (4.19) и сокращении одинаковых слагаемых получают



$$\Delta H_{\text{атом}}^{\circ}(\text{K}) + \Delta H_{\text{ион}}^{\circ}(\text{K}) + 1/2\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}(\text{F}_2) + \Delta H_{\text{ср. эл}}^{\circ}(\text{F}) - \Delta H_{\text{кр. реш}}^{\circ}(\text{KF}).$$

По первой и второй схемам получают один и тот же продукт – KF(κ). В соответствии с законом Гесса

$$\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(\text{KF}) = \Delta H_{\text{атом}}^{\circ}(\text{K}) + \Delta H_{\text{ион}}^{\circ}(\text{K}) + 1/2\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}(\text{F}_2) + \Delta H_{\text{ср. эл}}^{\circ}(\text{F}) - \Delta H_{\text{кр. реш}}^{\circ}(\text{KF}).$$

Отсюда

$$\Delta H_{\text{кр. реш}}^{\circ}(\text{KF}) = -\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(\text{KF}) + \Delta H_{\text{атом}}^{\circ}(\text{K}) + \Delta H_{\text{ион}}^{\circ}(\text{K}) + 1/2\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}(\text{F}_2) + \Delta H_{\text{ср. эл}}^{\circ}(\text{F});$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{кр. реш}}^{\circ}(\text{KF}) &= -(-567,4 \text{ кДж/моль}) + 89,16 \text{ кДж/моль} + \\ &+ 418,8 \text{ кДж/моль} + 79,5 \text{ кДж/моль} - 328 \text{ кДж/моль} = \\ &= 826,86 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

$$\text{Ответ: } \Delta H_{\text{кр. реш}}^{\circ}(\text{KF}) = 826,86 \text{ кДж/моль}.$$

**Пример 12.** Составьте термохимические уравнения растворения безводной соли Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в воде с учетом того, что процесс растворения можно представить в виде двух стадий: 1) гидратация безводной соли; 2) растворение кристаллогидрата.

Используя закон Гесса, выведите уравнение для расчета энтальпии гидратации безводной соли. Составьте термохимическую схему растворения карбоната натрия.

**Решение.** Гидратацией называют процесс присоединения воды безводной солью с образованием кристаллогидрата. Количество теплоты, которое выделяется при присоединении кристаллизационной воды к 1 моль безводного вещества, называют *энтальпией гидратации*  $\Delta H_{\text{гидрат}}^{\circ}$ . Образование кристаллогидрата при гидратации вещества – процесс экзотермический.

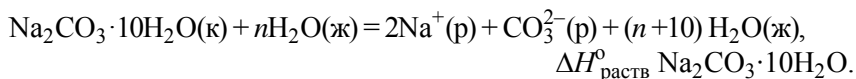
Растворение соли представляют в две стадии: 1) присоединение безводной солью кристаллизационной воды с образованием кристаллогидрата ( $\Delta H^{\circ}_{\text{гидрат}}$ ); 2) разрушение образованного кристаллогидрата большим количеством воды вследствие его растворения ( $\Delta H^{\circ}_{\text{раств. крист.}}$ ).

Стадии растворения 1 моль карбоната натрия представляют термохимическими уравнениями:

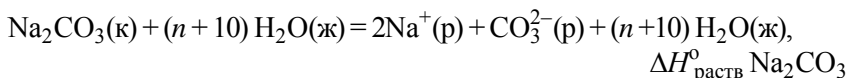
1) гидратация безводной соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



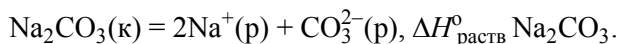
2) растворение кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ :



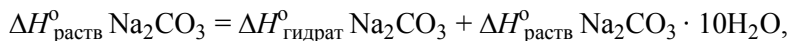
Термохимическое уравнение растворения безводной соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  получают при сложении уравнений, соответствующих стадиям 1 и 2. Согласно закону Гесса с термохимическими уравнениями можно проводить все действия, подобные алгебраическим, т. е. складывать, вычитать, умножать, делить:



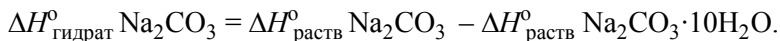
или



Аналогичное алгебраическое действие – сложение – проводят с энтальпией химических процессов стадий 1 и 2:



отсюда определяют энтальпию гидратации безводной соли



Растворение безводной соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  через промежуточные стадии гидратации соли и растворения кристаллогидрата в воде можно представить в виде термохимической схемы (рис. 4.3).

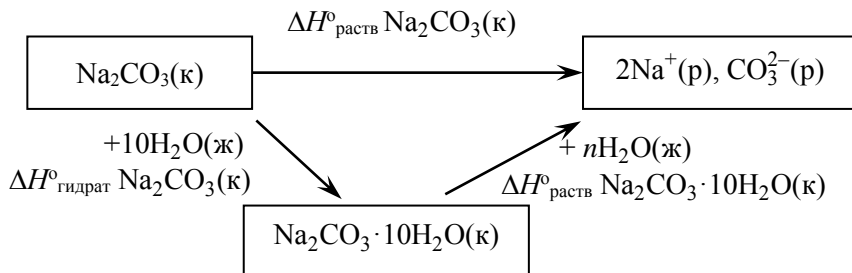


Рис. 4.3. Термохимическая схема растворения карбоната натрия

**Пример 13.** Исходя из экспериментальных значений энтальпий растворения безводной соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и ее кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  постройте энтальпийную диаграмму растворения карбоната натрия и определите энтальпию гидратации безводной соли. Известно, что  $\Delta H^\circ_{\text{раств}} \text{Na}_2\text{CO}_3 = -24,6$  кДж,

$$\Delta H^\circ_{\text{раств}} \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 66,6 \text{ кДж.}$$

**Решение.** Энтальпийная диаграмма растворения карбоната натрия содержит несколько уровней энтальпии, отвечающих определенному веществу: безводной соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{к})$ , кристаллогидрату  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{к})$  и ионам  $\text{Na}^+(\text{р})$  и  $\text{CO}_3^{2-}(\text{р})$ , образующимся в результате растворения соли в большом количестве воды (рис. 4.4).



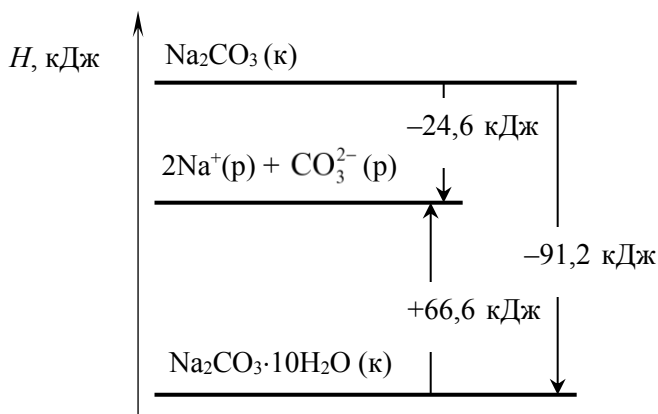


Рис. 4.4. Энтальпийная диаграмма растворения карбоната натрия

Стрелка, направленная вниз, означает уменьшение энтальпии системы, т. е. реакция протекает с выделением теплоты и является экзотермической. Стрелка, направленная вверх, означает увеличение энтальпии системы за счет поглощения теплоты, т. е. эндотермическую реакцию.

Экспериментально установлено, что растворение карбоната натрия – это экзотермический процесс, энтальпия растворения  $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ} \text{Na}_2\text{CO}_3 = -24,6 \text{ кДж}$ . Стрелка, отражающая изменение энтальпии этой реакции, направлена вниз.

Растворение десятиводного карбоната натрия – эндотермический процесс, энтальпия  $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ} \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 66,6 \text{ кДж}$ , и, следовательно, стрелка направлена вверх.

По энтальпийной диаграмме можно вычислить энтальпию гидратации безводной соли:

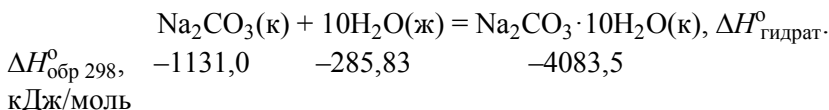
$$\Delta H_{\text{гидрат}}^{\circ} = \Delta H_{\text{раств}}^{\circ} \text{Na}_2\text{CO}_3 - \Delta H_{\text{раств}}^{\circ} \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O},$$

$$\Delta H_{\text{гидрат}}^{\circ} = -24,6 \text{ кДж} - 66,6 \text{ кДж} = -91,2 \text{ кДж}.$$

Ответ:  $\Delta H_{\text{гидрат}}^{\circ} = -91,2 \text{ кДж}$ .

**Пример 14.** Пользуясь энтальпиями образования исходных веществ и продукта реакции, рассчитайте энтальпию гидратации карбоната натрия с образованием его десятиводного кристаллогидрата.

**Решение.** Составляют термохимическое уравнение гидратации карбоната натрия с образованием соответствующего кристаллогидрата и указывают стандартные энтальпии образования  $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}$  (табл. П10) под формулами веществ:



Согласно следствию из закона Гесса

тогда 
$$\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{прод}) - \sum \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{исх}),$$

$$\Delta H_{\text{гидрат}}^{\circ} = \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{к})) -$$

$$- [\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{к})) + 10\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}(\text{ж}))].$$

$$\Delta H_{\text{гидрат}}^{\circ} = 1 \text{ моль} \cdot (-4083,5 \text{ кДж/моль}) - [1 \text{ моль} \cdot (-1131 \text{ кДж/моль}) +$$

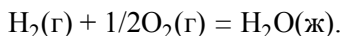
$$+ 10 \text{ моль} \cdot (-285,83 \text{ кДж/моль})] = -94,2 \text{ кДж}.$$

*Ответ:*  $\Delta H_{\text{гидрат}}^{\circ} = -94,2 \text{ кДж}.$

## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ К РАЗДЕЛАМ 4.2.1 – 4.2.3

### ВЫЧИСЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ РЕАКЦИИ ПО ЗНАЧЕНИЯМ СТАНДАРТНЫХ ЭНТРОПИЙ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

**Пример 1.** Вычислите изменение стандартной энтропии реакции при полном сгорании 1 моль водорода:



**Решение.** При вычислении стандартной энтропии реакции используют формулу

$$\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} = \sum S_{298}^{\circ} (\text{прод}) - \sum S_{298}^{\circ} (\text{исх}),$$

тогда

$$\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} = S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) - [S_{298}^{\circ}(\text{H}_2(\text{г})) + 1/2 S_{298}^{\circ}(\text{O}_2(\text{г}))].$$

Согласно данным табл. П10 стандартные энтропии исходных веществ и продукта реакции имеют следующие значения:

	$\text{H}_2(\text{г})$	$\text{O}_2(\text{г})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(К·моль)	130,52	205,04	70,08

Отсюда

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} &= [1 \text{ моль} \cdot 70,08 \text{ Дж/(К·моль)}] - [1 \text{ моль} \cdot 130,52 \text{ Дж/(К·моль)} + \\ &+ 1/2 \text{ моль} \cdot 205,04 \text{ Дж/(К·моль)}] = -162,96 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Изменение энтропии в ходе рассматриваемой реакции имеет отрицательное значение ( $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} < 0$ ), поскольку в реакцию вступают 1,5 моль газообразных веществ, а образуется 1 моль газообразного продукта. Происходит уменьшение объема, что влечет за собой уменьшение беспорядка в системе и определяет знак изменения энтропии.

**Пример 2.** Не проводя вычислений, предскажите знак изменения стандартной энтропии ( $\Delta S > 0$  или  $\Delta S < 0$ ) для следующих реакций:

- 1)  $\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{к});$
- 2)  $\text{MgCO}_3(\text{к}) = \text{MgO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г});$
- 3)  $\text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{PCl}_5(\text{г});$
- 4)  $\text{COCl}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}).$

**Решение**

1) Вода из газообразного состояния переходит в кристаллическое. Известно, что газообразное состояние характеризуется полным беспорядком, в кристалле существует

ближний и дальний порядок. При данном фазовом переходе упорядоченность системы возрастает, следовательно,  $\Delta S < 0$ .

2) При разложении кристаллического вещества  $\text{MgCO}_3$  образуется кристаллическое вещество  $\text{MgO}$  и газообразное вещество  $\text{CO}_2$ . Реакция сопровождается увеличением объема ( $\Delta V > 0$ ), поэтому  $\Delta S > 0$ .

3) Из 2 моль газообразных веществ образуется 1 моль газообразного вещества  $\text{PCl}_5$ . При этом  $\Delta V < 0$ , отсюда  $\Delta S < 0$ .

4) Реакция разложения  $\text{COCl}_2(\text{г})$  характеризуется увеличением энтропии ( $\Delta S > 0$ ), так как степень неупорядоченности системы возрастает за счет образования 2 моль газообразного вещества из 1 моль исходного газообразного вещества.

**Пример 3.** Укажите, какое вещество в каждой из приведенных пар имеет большую стандартную энтропию  $S_{298}^\circ$ . Ответ поясните.

1) 1 моль  $\text{NaBr}(\text{к})$  и 1 моль  $\text{HBr}(\text{г})$ ;

2) 1 моль  $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$  и 1 моль  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ ;

3) 1 моль  $\text{SO}_3(\text{г})$  и 1 моль  $\text{SO}_2(\text{г})$ ;

4) 1 моль  $\text{H}_2\text{S}(\text{г})$  и 1 моль  $\text{H}_2\text{S}(\text{р})$ .

**Решение**

1)  $\text{HBr}$  в газообразном состоянии имеет большую степень неупорядоченности, чем кристаллический  $\text{NaBr}$ , поэтому  $S_{298}^\circ(\text{HBr}(\text{г})) > S_{298}^\circ(\text{NaBr}(\text{к}))$ .

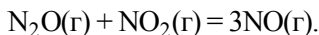
2)  $S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) > S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж}))$ , так как степень беспорядка в системе уменьшается при фазовом переходе из газообразного в жидкое состояние. Газообразное состояние характеризуется полным беспорядком, тогда как для жидкого состояния характерен ближний порядок.

3) Усложнение состава молекулы от  $\text{SO}_2$  к  $\text{SO}_3$  приводит к возрастанию энтропии, поэтому  $S_{298}^\circ(\text{SO}_3(\text{г})) > S_{298}^\circ(\text{SO}_2(\text{г}))$ .

4) При растворении в воде газа  $\text{H}_2\text{S}$  в растворе образуются гидратированные молекулами воды ионы ( $\text{H}^+$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ). При этом система с беспорядочно перемещающимися в пространстве молекулами газа переходит в систему с ближним порядком, и

хаотичность системы уменьшается. Следовательно,  $S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{S}(\text{г})) > S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{S}(\text{р})).$

**Пример 4.** Вычислите изменение стандартной энтропии реакции



Возможно ли самопроизвольное протекание реакции в изолированной системе?

**Решение.** При вычислении стандартной энтропии реакции используют формулу

$$\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} = \sum S_{298}^{\circ} (\text{прод}) - \sum S_{298}^{\circ} (\text{исх})$$

или

$$\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} = 3S_{298}^{\circ}(\text{NO}(\text{г})) - [S_{298}^{\circ}(\text{N}_2\text{O}(\text{г})) + S_{298}^{\circ}(\text{NO}_2(\text{г}))].$$

Согласно данным табл. П10 стандартные энтропии исходных веществ и продукта реакции имеют следующие значения:

	$\text{N}_2\text{O}(\text{г})$	$\text{NO}_2(\text{г})$	$\text{NO}(\text{г})$
$S_{298}^{\circ},$ Дж/(К·моль)	219,9	240,2	210,6

Тогда

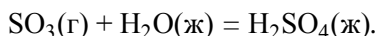
$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} &= [3 \text{ моль} \cdot 210,6 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})] - [1 \text{ моль} \cdot 219,9 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}) + \\ &+ 1 \text{ моль} \cdot 240,2 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})] = 171,7 \text{ Дж}/\text{К}. \end{aligned}$$

Изменение энтропии в ходе реакции имеет положительное значение ( $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} > 0$ ). Согласно второму закону термодинамики в изолированных системах для самопроизвольно протекающих процессов энтропия системы возрастает ( $\Delta S > 0$ ). Следовательно, данная реакция в изолированной системе протекает самопроизвольно.

## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ К РАЗДЕЛАМ 4.2.4 – 4.2.6

### ВЫЧИСЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТАНДАРТНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА РЕАКЦИИ ПО ЗНАЧЕНИЯМ СТАНДАРТНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ. ВЫЧИСЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА ДЛЯ ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

**Пример 1.** Вычислите изменение стандартной энергии Гиббса реакции (стандартную энергию Гиббса реакции)



Укажите, возможно ли в закрытой системе самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении.

**Решение.** При вычислении стандартной энергии Гиббса реакции используют формулу

$$\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} = \sum \Delta G_{\text{обр}}^{\circ} 298 (\text{прод}) - \sum \Delta G_{\text{обр}}^{\circ} 298 (\text{исх})$$

или

$$\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} = \Delta G_{\text{обр}}^{\circ} 298 (\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})) - [\Delta G_{\text{обр}}^{\circ} 298 (\text{SO}_3(\text{г})) + \Delta G_{\text{обр}}^{\circ} 298 (\text{H}_2\text{O}(\text{ж}))].$$

Согласно данным табл. П10 значения стандартной энергии Гиббса образования исходных веществ и продукта реакции:

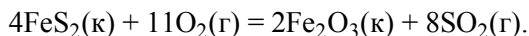
	$\text{SO}_3(\text{г})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$
$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ} 298$ , кДж/моль	-370,0	-237,24	-690,3

Тогда

$$\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} = [1 \text{ моль} \cdot (-690,3 \text{ кДж/моль})] - [1 \text{ моль} \cdot (-370,0 \text{ кДж/моль}) + 1 \text{ моль} \cdot (-237,24 \text{ кДж/моль})] = -83,06 \text{ кДж}.$$

Стандартная энергия Гиббса химической реакции  $\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} < 0$ , следовательно, реакция термодинамически возможна и в закрытой системе самопроизвольно протекает в прямом направлении.

**Пример 2.** Рассчитайте стандартную энтальпию  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  и стандартную энтропию  $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}$  химической реакции



Используя соотношения

$$\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} T = \Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}, \Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} T < 0,$$

укажите, какой фактор – энтальпийный или энтропийный – благоприятствует протеканию реакции в прямом направлении.

**Решение.** Стандартную энтальпию  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  и стандартную энтропию  $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}$  химической реакции вычисляют по формулам

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} &= \sum \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{прод}) - \sum \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{исх}); \\ \Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} &= \sum S_{298}^{\circ} (\text{прод}) - \sum S_{298}^{\circ} (\text{исх}).\end{aligned}$$

Для этого используют стандартные энтальпии образования  $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}$  и стандартные энтропии  $S_{298}^{\circ}$  исходных веществ и продуктов реакции (табл. П10):

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} &= [2\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{Fe}_2\text{O}_3(\kappa)) + 8\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{SO}_2(\text{r}))] - \\ &- [4\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{FeS}_2(\kappa)) + 11\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{O}_2(\text{r}))];\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} &= [2 \text{ моль} \cdot (-822,2 \text{ кДж/моль}) + 8 \text{ моль} \cdot (-296,9 \text{ кДж/моль})] - \\ &- [4 \text{ моль} \cdot (-163,2 \text{ кДж/моль}) + 11 \text{ моль} \cdot 0] = -3366,8 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} &= [2S_{298}^{\circ} (\text{Fe}_2\text{O}_3(\kappa)) + 8S_{298}^{\circ} (\text{SO}_2(\text{r}))] - [4S_{298}^{\circ} (\text{FeS}_2(\kappa)) + \\ &+ 11S_{298}^{\circ} (\text{O}_2(\text{r}))];\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} &= [2 \text{ моль} \cdot 87,4 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)} + 8 \text{ моль} \cdot 248,1 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}] - \\ &- [4 \text{ моль} \cdot (52,93 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}) + 11 \text{ моль} \cdot 205,04 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}] = \\ &= -311,52 \text{ Дж/К}.\end{aligned}$$

Условием термодинамической возможности самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении является отрицательное значение энергии Гиббса  $\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} T < 0$ .

В соответствии с уравнением

$$\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} T = \Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}$$

отрицательный знак рассчитанной стандартной энтальпии реакции ( $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} < 0$ ) совпадает с требуемым отрицательным знаком энергии Гиббса и, следовательно, энтальпийный фактор благоприятствует протеканию реакции в прямом направлении. Рассчитанная стандартная энтропия реакции имеет отрицательный знак ( $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} < 0$ ), при этом энтропийный фактор  $T\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}$  приобретает положительный знак и не благоприятствует протеканию реакции в прямом направлении.

**Пример 3.** Рассчитайте энергию Гиббса реакции



протекающей в закрытой системе при температурах 25 и 1000 °С ( $p = 101,325$  кПа). При какой температуре 25 или 1000 °С, триоксид серы является термодинамически неустойчивым в этой системе?

**Решение.** Для вычисления стандартной энергии Гиббса реакции при температурах 25 и 1000 °С используют уравнение

$$\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} T = \Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}.$$

Стандартную энтальпию  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  и стандартную энтропию реакции  $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}$  рассчитывают с использованием табличных значений  $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}$  и  $S_{298}^{\circ}$  (табл. П10), при этом принимают, что стандартные значения энтальпии и энтропии реакции не зависят от температуры:

$$\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{прод}) - \sum \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{исх}),$$

$$\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} = \sum S_{298}^{\circ} (\text{прод}) - \sum S_{298}^{\circ} (\text{исх}).$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} &= [2\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{SO}_2(\text{г})) + \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{O}_2(\text{г}))] - \\ &[2\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{SO}_3(\text{г}))] = \end{aligned}$$



$$= [2 \text{ моль} \cdot (-296,9 \text{ кДж/моль}) + 1 \text{ моль} \cdot 0] - \\ - [2 \text{ моль} \cdot (-396,1 \text{ кДж/моль})] = 198,4 \text{ кДж.}$$

$$\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} = [2S_{298}^{\circ}(\text{SO}_2(\text{г})) + S_{298}^{\circ}(\text{O}_2(\text{г}))] - [2S_{298}^{\circ}(\text{SO}_3(\text{г}))] = \\ = [2 \text{ моль} \cdot 248,1 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} + 1 \text{ моль} \cdot 205,04 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}] - \\ - [2 \text{ моль} \cdot 256,4 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}] = 188,44 \text{ Дж/К.}$$

Отсюда при температуре 25 °С или 298 К

$$\Delta G_{\text{реакц } 298}^{\circ} = 198400 \text{ Дж} - 298 \text{ К} \cdot 188,44 \text{ Дж/К} = 142244,88 \text{ Дж} \approx \\ \approx 142,2 \text{ кДж.}$$

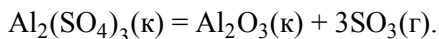
При температуре 25 °С энергия Гиббса реакции  $\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} > 0$ , следовательно, реакция разложения  $\text{SO}_3$  самопроизвольно не протекает, и триоксид серы при данной температуре является термодинамически устойчивым.

Стандартная энергия Гиббса при 1000 °С или 1273 К:

$$\Delta G_{\text{реакц } 1273}^{\circ} = 198400 \text{ Дж} - 1273 \text{ К} \cdot 188,44 \text{ Дж/К} = -41484,12 \text{ Дж} \approx \\ \approx -41,5 \text{ кДж.}$$

Энергия Гиббса реакции  $\Delta G_{\text{реакц } 1273}^{\circ} < 0$ , следовательно, реакция разложения триоксида серы протекает самопроизвольно в прямом направлении, и данное соединение при температуре 1000 °С является термодинамически неустойчивым.

**Пример 4.** Рассчитайте температуру начала реакции, при которой вероятно протекание реакции как в прямом, так и в обратном направлении:



**Решение.** Температуру, при которой реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлении, рассчитывают для термодинамически обратимого процесса. Для обратимого процесса характерно совпадение знаков стандартной энтальпии и стандартной

энтропии реакции, т. е.  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} > 0$ ,  $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} > 0$  или  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} < 0$ ,  $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} < 0$ .

При термодинамическом равновесии

$$\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} T = \Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} - T \Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} = 0.$$

Отсюда

$$T = \frac{\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}}{\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}}.$$

Рассчитывают  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  и  $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}$ , используя формулы

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} &= \sum \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{прод}) - \sum \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{исх}), \\ \Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} &= \sum S_{298}^{\circ} (\text{прод}) - \sum S_{298}^{\circ} (\text{исх}) \end{aligned}$$

и табличные значения  $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}$  и  $S_{298}^{\circ}$  (табл. П10).

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} &= [\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{Al}_2\text{O}_3(\kappa)) + 3\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{SO}_3(\Gamma))] - \\ &- [\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\kappa))] = [1 \text{ моль} \cdot (-1676 \text{ кДж/моль}) + \\ &+ 3 \text{ моль} \cdot (-396,1)] - [1 \text{ моль} \cdot (-3442,2 \text{ кДж/моль})] = 577,9 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} &= [S_{298}^{\circ} (\text{Al}_2\text{O}_3(\kappa)) + 3S_{298}^{\circ} (\text{SO}_3(\Gamma))] - [S_{298}^{\circ} (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\kappa))] = \\ &= [1 \text{ моль} \cdot 50,92 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} + 3 \text{ моль} \cdot 256,4 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}] - \\ &- [1 \text{ моль} \cdot 239,2 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}] = 580,92 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

$$T = \frac{577900 \text{ Дж}}{580,92 \text{ Дж/К}} \approx 995 \text{ К или } 722 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

При температуре 722 °С в закрытой системе равновероятны прямая и обратная реакция. При температуре ниже 722 °С протекает реакция образования соли  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , при температуре выше 722 °С – реакция ее разложения.

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА К ГЛАВЕ 4

### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛУ 4.1

1. Сформулируйте понятие «тепловой эффект химической реакции».
2. Приведите формулировку первого закона термодинамики.
3. Какие уравнения называют термохимическими?
4. Как обозначают и называют тепловой эффект реакции при постоянном давлении в химической термодинамике?
5. Как обозначают стандартную энтальпию химической реакции, и какие значения принимает стандартная энтальпия для экзотермических и эндотермических реакций? Ответ обоснуйте.
6. Сформулируйте закон Гесса и следствия из него.
7. Приведите определение «стандартная энтальпия образования вещества» и ее обозначение.
8. Приведите единицы измерения стандартной энтальпии образования вещества и стандартной энтальпии химической реакции.
9. Какие химические соединения называют экзотермическими, какие – эндотермическими? Приведите примеры эндотермических соединений (см. табл. П10).
10. Используя стандартные энтальпии образования исходных веществ и продуктов (см. табл. П10), рассчитайте стандартную энтальпию (стандартный тепловой эффект) реакций по термохимическим уравнениям (табл. 4.1). Укажите, какого типа реакции – экзотермические или эндотермические.

Варианты задания

Вариант	Уравнение реакции
1	$\text{Cl}_2(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{HCl}(\text{p}) + \text{HClO}(\text{p})$
2	$\text{Cl}_2(\text{r}) + \text{CO}(\text{r}) = \text{COCl}_2(\text{r})$
3	$4\text{HCl}(\text{p}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{Cl}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
4	$\text{HCl}(\text{r}) + \text{NH}_3(\text{r}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{к})$
5	$2\text{NO}(\text{r}) + \text{SO}_2(\text{r}) = \text{N}_2\text{O}(\text{r}) + \text{SO}_3(\text{r})$
6	$4\text{NO}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 4\text{HNO}_3(\text{ж})$
7	$3/2\text{O}_2(\text{r}) + 2\text{NH}_3(\text{r}) = \text{N}_2(\text{r}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
8	$2\text{NaOH}(\text{к}) + \text{SiO}_2(\text{к}) = \text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$
9	$2\text{CuBr}_2(\text{к}) = 2\text{CuBr}(\text{к}) + \text{Br}_2(\text{r})$
10	$\text{N}_2\text{O}(\text{r}) + \text{NO}(\text{r}) = \text{NO}_2(\text{r}) + \text{N}_2(\text{r})$
11	$\text{N}_2\text{O}(\text{r}) + \text{NO}_2(\text{r}) = 3\text{NO}(\text{r})$
12	$4\text{HCl}(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{Cl}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$
13	$\text{F}_2(\text{r}) + \text{ClF}(\text{r}) = \text{ClF}_3(\text{ж})$
14	$2\text{NH}_3(\text{r}) + 3/2\text{O}_2(\text{r}) = \text{N}_2(\text{r}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{r})$
15	$\text{CaO}(\text{к}) + 2\text{NH}_4\text{Cl}(\text{к}) = \text{CaCl}_2(\text{к}) + 2\text{NH}_3(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$
16	$2\text{HF}(\text{r}) + \text{O}_3(\text{r}) = \text{H}_2\text{O}(\text{r}) + \text{F}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$
17	$\text{O}_3(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{ж}) = 2\text{O}_2(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
18	$\text{F}_2(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) = 2\text{HF}(\text{r}) + 0,5\text{O}_2(\text{r})$
19	$\text{H}_2\text{S}(\text{r}) + 3/2\text{O}_2(\text{r}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{SO}_2(\text{r})$
20	$\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + \text{CO}(\text{r}) = \text{CO}_2(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r})$
21	$\text{CH}_4(\text{r}) + 4\text{Br}_2(\text{r}) = \text{CBr}_4(\text{r}) + 4\text{HBr}(\text{r})$
22	$2\text{AgNO}_3(\text{к}) = 2\text{Ag}(\text{к}) + 2\text{NO}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$
23	$\text{CS}_2(\text{ж}) + 3\text{O}_2(\text{r}) = \text{CO}_2(\text{r}) + 2\text{SO}_2(\text{r})$
24	$\text{CS}_2(\text{ж}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \text{CO}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{r})$
25	$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{к}) = 2\text{PbO}(\text{к}) + 4\text{NO}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$
26	$4\text{HNO}_3(\text{ж}) = 4\text{NO}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
27	$2\text{NaHCO}_3(\text{к}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r})$
28	$2\text{H}_2\text{S}(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + \text{CS}_2(\text{ж})$
29	$2\text{KClO}_3(\text{к}) = 2\text{KCl}(\text{к}) + 3\text{O}_2(\text{r})$
30	$\text{CuO}(\text{к}) + \text{H}_2(\text{r}) = \text{Cu}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$

11. По термохимическим уравнениям (табл. 4.2) рассчитайте стандартную энтальпию прямой реакции и укажите значение стандартной энтальпии обратной реакции.

Таблица 4.2

**Варианты задания**

Вариант	Уравнение реакции
1	$\text{Cl}_2(\text{г}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{COCl}_2(\text{г})$
2	$\text{N}_2\text{O}(\text{г}) + \text{NO}_2(\text{г}) = 3\text{NO}(\text{г})$
3	$\text{CO}_2(\text{г}) + \text{C}(\text{графит}) = 2\text{CO}(\text{г})$
4	$\text{CaCO}_3(\text{к}) = \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$
5	$\text{MgCO}_3(\text{к}) = \text{MgO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$
6	$\text{PCl}_5(\text{г}) = \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$
7	$2\text{CuCl}_2(\text{к}) = 2\text{CuCl}(\text{к}) + \text{Cl}_2(\text{г})$
8	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$
9	$4\text{NO}(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 4\text{HNO}_3(\text{ж})$
10	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\text{к}) = \text{Hg}(\text{г}) + 2\text{NO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$
11	$2\text{CuBr}_2(\text{к}) = 2\text{CuBr}(\text{к}) + \text{Br}_2(\text{г})$
12	$2\text{N}_2\text{O}_3(\text{г}) = 2\text{NO}(\text{г}) + \text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$
13	$\text{HCl}(\text{г}) + \text{NH}_3(\text{г}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{к})$
14	$\text{SO}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{ж})$
15	$2\text{SO}_3(\text{г}) = 2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$
16	$\text{F}_2(\text{г}) + \text{ClF}(\text{г}) = \text{ClF}_3(\text{ж})$
17	$2\text{N}_2\text{O}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 4\text{NO}(\text{г})$
18	$2\text{CuBr}_2(\text{к}) = 2\text{CuBr}(\text{к}) + \text{Br}_2(\text{ж})$
19	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$
20	$4\text{HNO}_3(\text{ж}) = 4\text{NO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$

12. Используя термохимические уравнения (табл. 4.3), рассчитайте стандартную энтальпию образования  $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}$  продукта реакции по известному значению энтальпии реакции взаимодействия простых веществ.

Варианты задания

Вариант	Уравнение реакции	$\Delta H^\circ_{\text{реакц}}, \text{кДж}$
1	2	3
1	$4\text{V}(\kappa) + 5\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{V}_2\text{O}_5(\kappa)$	-3104
2	$2\text{V}(\kappa) + 5\text{F}_2(\text{г}) = 2\text{VF}_5(\text{ж})$	-2961,8
3	$2\text{W}(\kappa) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{WO}_3(\kappa)$	-1685,4
4	$2\text{V}(\kappa) + 3\text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{VCl}_3(\kappa)$	-1164,82
5	$4\text{V}(\kappa) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{V}_2\text{O}_3(\kappa)$	-2438
6	$4\text{Nb}(\kappa) + 5\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Nb}_2\text{O}_5(\kappa)$	-3796
7	$2\text{Nb}(\kappa) + 5\text{F}_2(\text{г}) = 2\text{NbF}_5(\kappa)$	-3627,6
8	$2\text{Nb}(\kappa) + 5\text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{NbCl}_5(\kappa)$	-1595
9	$4\text{Ta}(\kappa) + 5\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Ta}_2\text{O}_5(\kappa)$	-4090,3
10	$4\text{Cr}(\kappa) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Cr}_2\text{O}_3(\kappa)$	-2281,2
11	$4\text{V}(\kappa) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{V}_2\text{O}_3(\kappa)$	-2438,2
12	$4\text{Cu}(\kappa) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Cu}_2\text{O}(\kappa)$	-346,4
13	$\text{La}(\kappa) + 3\text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{LaCl}_3(\kappa)$	-2141,4
14	$4\text{Sc}(\kappa) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Sc}_2\text{O}_3(\kappa)$	-3817,2
15	$4\text{Fe}(\kappa) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\kappa)$	-1644,4
16	$\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_3(\text{г})$	-92,38
17	$4\text{Re}(\kappa) + 7\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Re}_2\text{O}_7(\kappa)$	-2544
18	$4\text{Y}(\kappa) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Y}_2\text{O}_3(\kappa)$	-3808
19	$\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}(\text{г})$	180,5
20	$4\text{Ag}(\kappa) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Ag}_2\text{O}(\kappa)$	-62,2
21	$2\text{Re}(\kappa) + 5\text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{ReCl}_5(\kappa)$	-722
22	$4\text{Al}(\kappa) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Al}_2\text{O}_3(\kappa)$	-3352
23	$2\text{As}(\kappa) + 3\text{Br}_2(\text{ж}) = 2\text{AsBr}_3(\kappa)$	-395
24	$2\text{As}(\kappa) + 5\text{F}_2(\text{г}) = 2\text{AsF}_5(\text{г})$	-2473,6
25	$2\text{B}(\kappa) + 3\text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{BCl}_3(\text{ж})$	-854,2
26	$4\text{In}(\kappa) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{In}_2\text{O}_3(\kappa)$	-1851,8
27	$4\text{Nb}(\kappa) + 5\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Nb}_2\text{O}_5(\kappa)$	-3796
28	$2\text{Y}(\kappa) + 3\text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{YCl}_3(\kappa)$	-1964,8
29	$2\text{Cr}(\kappa) + 3\text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{CrCl}_3(\kappa)$	-1140,6
30	$2\text{Ir}(\kappa) + 3\text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{IrCl}_3(\kappa)$	-485,4

13. Исходя из уравнений определите, стандартная энтальпия какой реакции является стандартной энтальпией образования а)  $\text{HNO}_3(\text{ж})$  и б)  $\text{GeCl}_4(\text{ж})$ :

а)  $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(\text{HNO}_3(\text{ж}))$ :

- 1)  $1/2\text{N}_2(\text{г}) + 3/2\text{O}_2(\text{г}) + 1/2\text{H}_2(\text{г}) = \text{HNO}_3(\text{ж})$ ;
- 2)  $\text{N}_2(\text{г}) + 2,5\text{O}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 2\text{HNO}_3(\text{ж})$ ;
- 3)  $4\text{NO}(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 4\text{HNO}_3(\text{ж})$ ;
- 4)  $4\text{NO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 4\text{HNO}_3(\text{ж})$ ;
- 5)  $\text{HNO}_3(\text{г}) = \text{HNO}_3(\text{ж})$ .

б)  $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(\text{GeCl}_4(\text{ж}))$ :

- 1)  $\text{GeO}_2(\text{к}) + 2\text{C}(\text{к}) + 2\text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г}) + \text{GeCl}_4(\text{ж})$ ;
- 2)  $\text{GeCl}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{GeCl}_4(\text{ж})$ ;
- 3)  $2\text{GeCl}_2(\text{г}) = \text{GeCl}_4(\text{ж}) + \text{Ge}(\text{к})$ ;
- 4)  $\text{Ge}(\text{к}) + 2\text{Cl}_2(\text{г}) = \text{GeCl}_4(\text{ж})$ .

14. По термохимическим уравнениям определите, для какой реакции фазовый переход сопровождается поглощением теплоты, для какой – выделением теплоты. Укажите знак изменения стандартной энтальпии фазового перехода. Ответ обоснуйте.

- |   |   |
|---|---|
| 1) $\text{Pd}(\text{к}) \rightarrow \text{Pd}(\text{г})$ ;        | 7) $\text{La}(\text{к}) \rightarrow \text{La}(\text{г})$ ;        |
| 2) $\text{Os}(\text{г}) \rightarrow \text{Os}(\text{к})$ ;        | 8) $\text{Br}_2(\text{ж}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{г})$ ;    |
| 3) $\text{P}(\text{к, белый}) \rightarrow \text{P}(\text{г})$ ;   | 9) $\text{As}(\text{г}) \rightarrow \text{As}(\text{к, серый})$ ; |
| 4) $\text{W}(\text{к}) \rightarrow \text{W}(\text{г})$ ;          | 10) $\text{S}(\text{г}) \rightarrow \text{S}(\text{к, монокл})$ ; |
| 5) $\text{Te}(\text{г}) \rightarrow \text{Te}(\text{к})$ ;        | 11) $\text{Br}_2(\text{г}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{ж})$ ;   |
| 6) $\text{Sn}(\text{к, белое}) \rightarrow \text{Sn}(\text{г})$ ; | 12) $\text{Os}(\text{г}) \rightarrow \text{Os}(\text{к})$ .       |

15. Рассчитайте стандартную энтальпию образования  $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}$  реагента или продукта реакции, указанного в соответствующем варианте задания (табл. 4.4), если известна стандартная энтальпия химической реакции  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  и стандартные энтальпии образования  $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}$  остальных веществ, участвующих в реакции (см. табл. П10). Сопоставьте рассчитанное Вами и табличное значение энтальпии образования заданного вещества (см. табл. П10).

Таблица 4.4

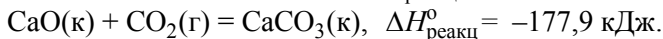
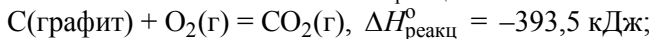
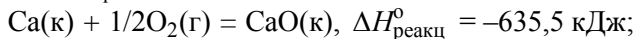
Варианты задания

Вариант	Уравнение реакции	Реагент, продукт реакции	$\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$ , кДж
1	2	3	4
1	$2\text{Al}(\text{OH})_3(\text{к}) = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$	99,6
2	$\text{N}_2(\text{г}) + 5/2\text{O}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 2\text{HNO}_3(\text{ж})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-62,4
3	$4\text{NO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 4\text{HNO}_3(\text{ж})$	$\text{NO}_2(\text{г})$	-256,4
4	$4\text{NO}(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 4\text{HNO}_3(\text{ж})$	$\text{HNO}_3(\text{ж})$	-485,7
5	$\text{GeO}(\text{к}) + \text{C}(\text{к}) + 2\text{Cl}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{GeCl}_4(\text{ж})$	$\text{GeO}(\text{к})$	-424,5
6	$4\text{NH}_3(\text{г}) + 5\text{O}_2(\text{г}) = 4\text{NO}(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	$\text{NO}(\text{г})$	-905,2
7	$2\text{KNO}_3(\text{к}) + \text{S}(\text{к}) + 3\text{C}(\text{графит}) =$ $= \text{K}_2\text{S}(\text{к}) + 3\text{CO}_2(\text{г}) + \text{N}_2(\text{г})$	$\text{K}_2\text{S}(\text{к})$	-622,5
8	$\text{Na}_2\text{O}_2(\text{к}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 2\text{NaOH}(\text{п}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{п})$	$\text{Na}_2\text{O}_2(\text{к})$	-49,3
9	$\text{PCl}_3(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{H}_3\text{PO}_3(\text{п}) + 3\text{HCl}(\text{п})$	$\text{HCl}(\text{п})$	-321,0
10	$\text{PCl}_5(\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{H}_3\text{PO}_4(\text{п}) + 5\text{HCl}(\text{п})$	$\text{PCl}_5(\text{г})$	-613,5
11	$\text{C}(\text{к}) + 2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{к}) =$ $= \text{N}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{к})$	-630,0
12	$\text{Cl}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{п}) = 2\text{HCl}(\text{п}) + \text{O}_2(\text{г})$	$\text{HCl}(\text{п})$	-142,4
13	$\text{O}_3(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{п}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2\text{O}_2(\text{г})$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{п})$	-236,7
14	$\text{SO}_3(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж})$	-132,3
15	$\text{SO}_3(\text{г}) = \text{SO}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г})$	$\text{SO}_2(\text{г})$	99,2
16	$\text{Na}_2\text{O}(\text{к}) + \text{SO}_3(\text{г}) = \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{к})$	$\text{Na}_2\text{O}(\text{к})$	-572,5
17	$4\text{NH}_3(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{N}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	$\text{NH}_3(\text{г})$	-1266,3
18	$4\text{FeS}_2(\text{к}) + 11\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 8\text{SO}_2(\text{г})$	$\text{FeS}_2(\text{к})$	-3366,8
19	$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{к}) = 2\text{PbO}(\text{к}) + 4\text{NO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{к})$	596,8
20	$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{к}) = \text{N}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	$\text{N}_2\text{O}(\text{г})$	-36,6
21	$\text{NH}_4\text{NO}_2(\text{п}) = \text{N}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	$\text{NH}_4\text{NO}_2(\text{п})$	-334,3
22	$\text{CaSO}_4(\text{к}) + \text{C}(\text{графит}) =$ $= \text{CaO}(\text{к}) + \text{SO}_2(\text{г}) + \text{CO}(\text{г})$	$\text{CaSO}_4(\text{к})$	393,4
23	$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{к}) + 2\text{C}(\text{графит}) = 2\text{CO}_2(\text{г}) + \text{Na}_2\text{S}(\text{к})$	$\text{CO}_2(\text{г})$	227,3
24	$\text{CaO}(\text{к}) + 3\text{C}(\text{графит}) = \text{CaC}_2(\text{к}) + \text{CO}(\text{г})$	$\text{CaC}_2(\text{к})$	462,2
25	$\text{SiO}_2(\text{к}) + 3\text{C}(\text{графит}) = \text{SiC}(\text{к}) + 2\text{CO}(\text{г})$	$\text{CO}(\text{г})$	620,5
26	$2\text{NF}_3(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{N}_2\text{O}_3(\text{г}) + 6\text{HF}(\text{г})$	$\text{HF}(\text{г})$	-561,3
27	$\text{ClF}_3(\text{ж}) = \text{ClF}(\text{г}) + \text{F}_2(\text{г})$	$\text{ClF}_3(\text{ж})$	107,8
28	$10\text{K}(\text{к}) + 2\text{KNO}_3(\text{к}) = 6\text{K}_2\text{O}(\text{к}) + \text{N}_2(\text{г})$	$\text{K}_2\text{O}(\text{к})$	-1192,8
29	$\text{BaO}_2(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{BaCO}_3(\text{к}) + 1/2\text{O}_2(\text{г})$	$\text{BaCO}_3(\text{к})$	-195,8
30	$\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	-41,2



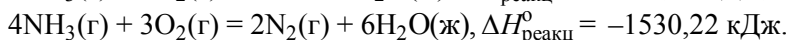
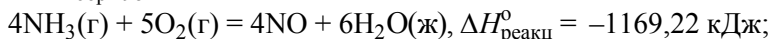
16. Используя следствие из закона Гесса, определите стандартную энтальпию образования а)  $\text{CaCO}_3(\text{к})$ , б)  $\text{NO}(\text{г})$ , в)  $\text{CuO}(\text{к})$ , если известны стандартные энтальпии реакций:

а)  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298(\text{CaCO}_3(\text{к}))$ :



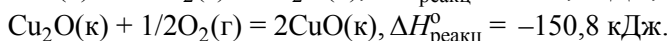
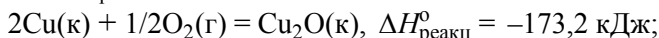
*Ответ:*  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298(\text{CaCO}_3(\text{к})) = -1206,9 \text{ кДж/моль}.$

б)  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298(\text{NO}(\text{г}))$ :



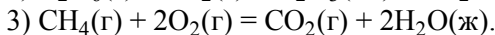
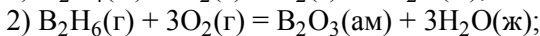
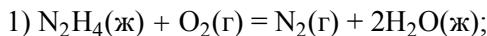
*Ответ:*  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298(\text{NO}(\text{г})) = 90,25 \text{ кДж/моль}.$

в)  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298(\text{CuO}(\text{к}))$ :



*Ответ:*  $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298(\text{CuO}(\text{к})) = -162 \text{ кДж/моль}.$

17. Рассчитайте стандартную энтальпию сгорания следующих веществ и определите, какое из них энергетически наиболее выгодно использовать как топливо:



*Ответ:* 1)  $\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ} = -622,16 \text{ кДж/моль} (\text{N}_2\text{H}_4(\text{ж}));$

2)  $\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ} = -2150 \text{ кДж/моль} (\text{B}_2\text{H}_6(\text{г}));$

3)  $\Delta H_{\text{сгор}}^{\circ} = -890,31 \text{ кДж/моль} (\text{CH}_4(\text{г})).$

18. Рассчитайте энергию химической связи (энтальпию связи) в молекуле  $\text{NO}$  по известным значениям энтальпии образования

NO (см. табл. П10) и энергии диссоциации молекул азота и кислорода (табл. П8).

19. Вычислите стандартную энтальпию образования NO по известным значениям энергии диссоциации  $N_2$ ,  $O_2$ , NO (табл. П8) и постройте энтальпийную диаграмму. К какому типу соединений – экзотермическим или эндотермическим – относится NO? Ответ обоснуйте с учетом прочности связи в исходных веществах и продуктах реакции.
20. Рассчитайте энергию химической связи (энтальпию связи) в молекуле HBr по известным значениям энтальпии образования HBr (табл. П10) и энергии диссоциации молекул водорода и брома (табл. П8) и сопоставьте его с табличным значением. Какое это соединение – экзотермическое или эндотермическое?
21. Рассчитайте стандартную энтальпию образования HI по известным значениям энергии диссоциации  $I_2$ ,  $H_2$ , HI (табл. П8) и сопоставьте вычисленное и табличное значения  $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(\text{HI})$  (табл. П10). Постройте энтальпийную диаграмму.
22. Вычислите энергию кристаллической решетки  $\Delta H_{\text{кр. реш}}^{\circ}$  бромида рубидия RbBr с использованием представленных термодинамических величин:  
 $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(\text{RbBr(к)}) = -389,2 \text{ кДж/моль};$   
 $\Delta H_{\text{атом}}^{\circ}(\text{Rb(к)}) = 81,9 \text{ кДж/моль};$   
 $\Delta H_{\text{ион}}^{\circ}(\text{Rb}) = 403,0 \text{ кДж/моль};$   
 $\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}(\text{Br}_2) = 190,1 \text{ кДж/моль};$   
 $\Delta H_{\text{ср. эл}}^{\circ}(\text{Br}) = -324,7 \text{ кДж/моль}.$

*Ответ:*  $\Delta H_{\text{кр. реш}}^{\circ}(\text{RbBr}) = 644,6 \text{ кДж/моль}.$

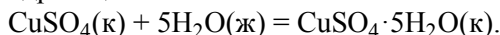
23. Вычислите энергию кристаллической решетки  $\Delta H_{\text{кр. реш}}^{\circ}$  фторида бария  $\text{BaF}_2$ , если:  
 $\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}(\text{BaF}_2(\text{к})) = -1200 \text{ кДж/моль};$   
 $\Delta H_{\text{атом}}^{\circ}(\text{Ba(к)}) = 174,6 \text{ кДж/моль};$   
 $\Delta H_{\text{ион } 1}^{\circ}(\text{Ba}) = 502,8 \text{ кДж/моль}$  (отрыв первого электрона);  
 $\Delta H_{\text{ион } 2}^{\circ}(\text{Ba}) = 965,2 \text{ кДж/моль}$  (отрыв второго электрона);  
 $\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}(\text{F}_2) = 159 \text{ кДж/моль};$   
 $\Delta H_{\text{ср. эл}}^{\circ}(\text{F}) = -327,9 \text{ кДж/моль}.$

*Ответ:*  $\Delta H_{\text{кр. реш}}^{\circ}(\text{BaF}_2) = 2345,6 \text{ кДж/моль}.$

24. Сформулируйте понятие «энтальпия гидратации» соли. Вычислите энтальпию гидратации  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , если энтальпии растворения  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  равны соответственно  $-66,5$  и  $-38,9$  кДж/моль (298 К).

Ответ:  $\Delta H^\circ_{\text{гидрат}} = -27,6$  кДж/моль.

25. При растворении 4 г безводного сульфата меди (II) в большом количестве воды выделяется 1,68 кДж теплоты. При растворении 5 г пентагидрата сульфата меди (II) в таком же количестве воды поглощается 0,227 кДж теплоты. Вычислите энтальпию гидратации соли:



Ответ:  $\Delta H^\circ_{\text{гидрат}} = -78,3$  кДж/моль.

26. Используя значения энтальпии растворения безводного карбоната натрия и его кристаллогидратов (в 400 объемах воды при 18 °С):

Формула соли	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	-26,4
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-10,5
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	43,9
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	66,6

вычислите энтальпию гидратации при переходе:

- а)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  
 б)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  
 в)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Объясните знаки энтальпий растворения.

Ответ: а)  $\Delta H^\circ_{\text{гидрат}} = -15,9$  кДж/моль;

б)  $\Delta H^\circ_{\text{гидрат}} = -54,4$  кДж/моль;

в)  $\Delta H^\circ_{\text{гидрат}} = -22,7$  кДж/моль.

27. Энтальпия растворения хлорида  $\text{BaCl}_2$  и энтальпия гидратации этой соли с образованием кристаллогидрата  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  равны соответственно  $-8,66$  кДж/моль и  $-29,16$  кДж/моль. Определите энтальпию растворения  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ответ:  $\Delta H^\circ_{\text{раств}} \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 20,5$  кДж/моль.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛАМ 4.2.1 – 4.2.3

1. Приведите обозначение энтропии системы. Что характеризует эта термодинамическая функция?
2. Сформулируйте понятия «самопроизвольный химический процесс» и «несамопроизвольный химический процесс».
3. Приведите формулировку второго закона термодинамики.
4. Почему значение энтропии простого и сложного веществ можно рассчитать в отличие от энтальпии системы, абсолютное значение которой определить невозможно?
5. Приведите формулировку третьего закона термодинамики. Какое значение принимает термодинамическая вероятность системы  $W$  при температуре, стремящейся к абсолютному нулю ( $T = 0 \text{ K}$ )?
6. Как обозначают стандартную энтропию вещества? Приведите единицы измерения стандартной энтропии вещества.
7. Как обозначают стандартную энтропию химической реакции? В каких единицах она измеряется? Приведите формулу для ее расчета.
8. Перечислите некоторые закономерности между структурой вещества и его стандартной энтропией.
9. Укажите, какое вещество (в количестве 1 моль) в каждой из приведенных пар (табл. 4.5) имеет большую стандартную энтропию  $S_{298}^0$ . Подтвердите ответ значениями  $S_{298}^0$  из табл. П10.

Таблица 4.5

### Варианты задания

№ п/п	Вещества	№ п/п	Вещества
1	2	3	4
1	HCl(г) и HCl(п)	5	N <sub>2</sub> O(г) и N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (г)
2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ж) и H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (п)	6	NH <sub>2</sub> OH(к) и NH <sub>2</sub> OH(п)
3	Na <sub>2</sub> S(к) и Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (к)	7	NaAlCl <sub>4</sub> (к) и NaAlH <sub>4</sub> (к)
4	NO(г) и NOBr(г)	8	NH <sub>4</sub> Cl(к) и NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> (к)

1	2	3	4
9	NOCl(г) и NOF(г)	18	NaCN(к) и NaCNO(к)
10	NO <sub>2</sub> (г) и NO <sub>2</sub> Cl(г)	19	HNO <sub>3</sub> (г) и H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (к)
11	NO <sub>2</sub> F(г) и NO <sub>2</sub> Cl(г)	20	NaNO <sub>3</sub> (к) и NaNO <sub>2</sub> (к)
12	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (г) и N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ж)	21	Na <sub>2</sub> O(к) и Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (к)
13	NaCl(к) и NaCl(р)	22	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г) и N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ж)
14	NbF <sub>5</sub> (к) и NbCl <sub>5</sub> (к)	23	NaNO <sub>3</sub> (р) и NaNO <sub>3</sub> (к)
15	NiBr <sub>2</sub> (к) и NiCl <sub>2</sub> (к)	24	NaNO <sub>3</sub> (р) и NaNO <sub>3</sub> (к)
16	NiS(к) и NiSO <sub>4</sub> (к)	25	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (к) и Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O(к)
17	NiF <sub>2</sub> (к) и NiI <sub>2</sub> (к)	26	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (к) и Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O(к)

10. На основании значения стандартной энтропии вещества укажите, какое вещество в каждом приведенном ряду имеет наибольшую и наименьшую твердость (табл. 4.6). Ответ обоснуйте.

Таблица 4.6

### Варианты задания

Вариант	Стандартная энтропия	Вещество		
1	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(К·моль)	Cu	Ag	Au
		33,2	42,6	47,4
2	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(К·моль)	As	Sb	Bi
		36,6	45,7	56,9
3	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(К·моль)	Be	Mg	Ca
		9,5	32,7	41,6
4	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(К·моль)	C(алмаз)	Si	Ge
		2,36	18,8	31,3
5	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(К·моль)	Ca	Sr	Ba
		41,63	53,1	67,0
6	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(К·моль)	Ti	V	Cr
		30,6	28,9	23,6

11. Не проводя вычислений, предскажите знак изменения энтропии ( $\Delta S > 0$  или  $\Delta S < 0$ ) в приведенных процессах (табл. 4.7). Ответ обоснуйте.

Варианты задания

Вариант	Уравнение реакции
1	$4\text{Cu}(\kappa) + \text{CS}_2(\text{ж}) = 2\text{Cu}_2\text{S}(\kappa) + \text{C}(\text{графит})$
2	$2\text{CuSO}_4(\kappa) + 3\text{S}(\kappa) = \text{Cu}_2\text{S}(\kappa) + 4\text{SO}_2(\text{г})$
3	$\text{Cu}_2\text{S}(\kappa) + 5/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{CuO}(\kappa) + \text{CuSO}_4(\kappa)$
4	$\text{Cu}_2\text{S}(\kappa) + 2\text{Cu}_2\text{O}(\kappa) = 6\text{Cu}(\kappa) + \text{SO}_2(\text{г})$
5	$\text{Cu}_2\text{S}(\kappa) + 3\text{PbO}(\kappa) = \text{Cu}_2\text{O}(\kappa) + 3\text{Pb}(\kappa) + \text{SO}_2(\text{г})$
6	$3\text{CuO}(\kappa) + 2\text{NH}_3(\text{г}) = 3\text{Cu}(\kappa) + \text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
7	$2\text{CuCl}_2(\kappa) = 2\text{CuCl}(\kappa) + \text{Cl}_2(\text{г})$
8	$\text{F}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 2\text{HF}(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г})$
9	$\text{F}_2(\text{г}) + \text{ClF}(\text{г}) = \text{ClF}_3(\text{ж})$
10	$2\text{CuCl}(\kappa) + \text{H}_2\text{S}(\text{г}) = \text{Cu}_2\text{S}(\kappa) + 2\text{HCl}(\text{г})$
11	$2\text{KMnO}_4(\kappa) = \text{K}_2\text{MnO}_4(\kappa) + \text{MnO}_2(\kappa) + \text{O}_2(\text{г})$
12	$2\text{KNO}_3(\kappa) + \text{S}(\kappa) + 3\text{C}(\kappa) = \text{K}_2\text{S}(\kappa) + 3\text{CO}_2(\text{г}) + \text{N}_2(\text{г})$
13	$2(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4(\kappa) = \text{Cr}_2\text{O}_3(\kappa) + 2\text{NH}_3(\text{г}) + \text{N}_2(\text{г}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
14	$4\text{Fe}(\kappa) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\kappa)$
15	$\text{CO}(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г})$
16	$4\text{FeS}_2(\kappa) + 11\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\kappa) + 8\text{SO}_2(\text{г})$
17	$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\kappa) = 2\text{PbO}(\kappa) + 4\text{NO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$
18	$\text{NH}_4\text{NO}_3(\kappa) = \text{N}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
19	$\text{NH}_4\text{NO}_2(\text{п}) = \text{N}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
20	$\text{CaSO}_4(\kappa) + \text{C}(\text{графит}) = \text{CaO}(\kappa) + \text{SO}_2(\text{г}) + \text{CO}(\text{г})$
21	$\text{Na}_2\text{SO}_4(\kappa) + 2\text{C}(\text{графит}) = 2\text{CO}_2(\text{г}) + \text{Na}_2\text{S}(\kappa)$
22	$\text{CaO}(\kappa) + 3\text{C}(\text{графит}) = \text{CaC}_2(\kappa) + \text{CO}(\text{г})$
23	$\text{SiO}_2(\text{кварц, } \kappa) + 3\text{C}(\text{графит}) = \text{SiC}(\kappa) + 2\text{CO}(\text{г})$
24	$2\text{NF}_3(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{N}_2\text{O}_3(\text{г}) + 6\text{HF}(\text{г})$
25	$\text{ClF}_3(\text{г}) = \text{ClF}(\text{г}) + \text{F}_2(\text{г})$
26	$10\text{K}(\kappa) + 2\text{KNO}_3(\kappa) = 6\text{K}_2\text{O}(\kappa) + \text{N}_2(\text{г})$
27	$\text{BaO}_2(\kappa) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{BaCO}_3(\kappa) + 0,5\text{O}_2(\text{г})$
28	$\text{PCl}_3(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{H}_3\text{PO}_3(\text{п}) + 3\text{HCl}(\text{п})$
29	$2\text{P}(\kappa, \text{бел}) + 5\text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{PCl}_5(\text{г})$
30	$4\text{NH}_3(\text{г}) + 5\text{O}_2(\text{г}) = 4\text{NO}(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})$

12. Используя стандартные энтропии исходных веществ и продуктов (табл. П10), рассчитайте стандартную энтропию реакций по их термохимическим уравнениям. Варианты уравнений реакций представлены в табл. 4.1 (с. 155). Какая из реакций может самопроизвольно протекать в изолированной системе? Ответ обоснуйте.

### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛАМ 4.2.4 – 4.2.6

1. Какая функция является критерием направленности самопроизвольного протекания реакции при  $p = const$  и  $T = const$  в закрытой системе?
2. Приведите обозначение стандартной энергии Гиббса химической реакции, единицы измерения и формулы для ее расчета. Обоснуйте выбор уравнения для расчета энергии Гиббса.
3. Какое значение принимает энергия Гиббса ( $\Delta G < 0$ ,  $\Delta G > 0$ ,  $\Delta G = 0$ ) при следующих условиях: 1) реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении, т. е. процесс термодинамически возможен; 2) реакция в прямом направлении термодинамически невозможна, и протекает самопроизвольно в обратном направлении; 3) система находится в состоянии термодинамического равновесия.
4. Используя значения стандартной энергии Гиббса образования исходных веществ и продуктов (табл. П10), рассчитайте стандартную энергию Гиббса реакций по их термохимическим уравнениям. Варианты уравнений реакций представлены в табл. 4.1 (с. 155). Укажите, какая из реакций протекает в закрытой системе самопроизвольно в прямом направлении.
5. Рассчитайте стандартную энтальпию  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  и стандартную энтропию  $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}$  представленных в табл. 4.8 химических реакций. Укажите, какой фактор – энтальпийный или энтропийный – благоприятствует протеканию реакции в прямом направлении. Ответ обоснуйте.

Варианты задания

Вариант	Уравнение реакции
1	$3\text{CuO}(\kappa) + 2\text{NH}_3(\text{r}) = 3\text{Cu}(\kappa) + \text{N}_2(\text{r}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{r})$
2	$2\text{CuCl}_2(\kappa) = 2\text{CuCl}(\kappa) + \text{Cl}_2(\text{r})$
3	$2\text{KNO}_3(\kappa) + \text{S}(\kappa) + 3\text{C}(\kappa) = \text{K}_2\text{S}(\kappa) + 3\text{CO}_2(\text{r}) + \text{N}_2(\text{r})$
4	$2(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4(\kappa) = \text{Cr}_2\text{O}_3(\kappa) + 2\text{NH}_3(\text{r}) + \text{N}_2(\text{r}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{r})$
5	$4\text{Fe}(\kappa) + 3\text{O}_2(\text{r}) = 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\kappa)$
6	$\text{CO}(\text{r}) + 1/2\text{O}_2(\text{r}) = \text{CO}_2(\text{r})$
7	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{ж}) + \text{O}_2(\text{r}) = \text{N}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r});$
8	$2\text{P}(\kappa, \text{бел}) + 5\text{Cl}_2(\text{r}) = 2\text{PCl}_5(\text{r})$
9	$4\text{NH}_3(\text{r}) + 5\text{O}_2(\text{r}) = 4\text{NO}(\text{r}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{r})$
10	$4\text{FeS}_2(\kappa) + 11\text{O}_2(\text{r}) = 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\kappa) + 8\text{SO}_2(\text{r})$
11	$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\kappa) = 2\text{PbO}(\kappa) + 4\text{NO}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$
12	$\text{Na}_2\text{SO}_4(\kappa) + 2\text{C}(\text{графит}) = 2\text{CO}_2(\text{r}) + \text{Na}_2\text{S}(\kappa)$
13	$\text{CaO}(\kappa) + 3\text{C}(\text{графит}) = \text{CaC}_2(\kappa) + \text{CO}(\text{r})$
14	$\text{SiO}_2(\text{кварц}, \kappa) + 3\text{C}(\text{графит}) = \text{SiC}(\kappa) + 2\text{CO}(\text{r})$
15	$2\text{NF}_3(\text{r}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \text{N}_2\text{O}_3(\text{r}) + 6\text{HF}(\text{r})$
16	$10\text{K}(\kappa) + 2\text{KNO}_3(\kappa) = 6\text{K}_2\text{O}(\kappa) + \text{N}_2(\text{r})$
17	$\text{BaO}_2(\kappa) + \text{CO}_2(\text{r}) = \text{BaCO}_3(\kappa) + 0,5\text{O}_2(\text{r})$
18	$\text{PCl}_3(\text{r}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{H}_3\text{PO}_3(\text{p}) + 3\text{HCl}(\text{p})$
19	$\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + \text{CO}(\text{r}) = \text{CO}_2(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r})$
20	$\text{CH}_4(\text{r}) + 4\text{Br}_2(\text{r}) = \text{CBr}_4(\text{r}) + 4\text{HBr}(\text{r})$
21	$2\text{NO}(\text{r}) + \text{SO}_2(\text{r}) = \text{N}_2\text{O}(\text{r}) + \text{SO}_3(\text{r})$
22	$2\text{KClO}_3(\kappa) = 2\text{KCl}(\kappa) + 3\text{O}_2(\text{r})$
23	$2\text{H}_2\text{S}(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + \text{CS}_2(\text{ж})$
24	$\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + \text{CO}(\text{r}) = \text{CO}_2(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r})$
25	$2\text{NF}_3(\text{r}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \text{N}_2\text{O}_3(\text{r}) + 6\text{HF}(\text{r})$
26	$\text{CuO}(\kappa) + \text{H}_2(\text{r}) = \text{Cu}(\kappa) + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$
27	$4\text{HCl}(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{Cl}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$
28	$\text{F}_2(\text{r}) + \text{ClF}(\text{r}) = \text{ClF}_3(\text{ж})$
29	$\text{Cl}_2(\text{r}) + \text{CO}(\text{r}) = \text{COCl}_2(\text{r})$
30	$4\text{NO}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 4\text{HNO}_3(\text{ж})$



6. Рассчитайте температуру начала реакции, при которой вероятно протекание реакции как в прямом, так и обратном направлении (табл. 4.9). Укажите, при какой температуре термодинамически наиболее вероятно протекание реакции в прямом направлении, при какой температуре – в обратном направлении.

Таблица 4.9

**Варианты заданий**

Вариант	Уравнение реакции
1	$\text{Cl}_2(\text{г}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{COCl}_2(\text{г})$
2	$\text{HCl}(\text{г}) + \text{NH}_3(\text{г}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{к})$
3	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{SO}_2(\text{г}) = \text{N}_2\text{O}(\text{г}) + \text{SO}_3(\text{г})$
4	$\text{CaO}(\text{к}) + 3\text{C}(\text{графит}) = \text{CaC}_2(\text{к}) + \text{CO}(\text{г})$
5	$2\text{CuBr}_2(\text{к}) = 2\text{CuBr}(\text{к}) + \text{Br}_2(\text{г})$
6	$\text{N}_2\text{O}(\text{г}) + \text{NO}_2(\text{г}) = 3\text{NO}(\text{г})$
7	$\text{BaSO}_4(\text{к}) + 4\text{C}(\text{графит}) = \text{BaS}(\text{к}) + 4\text{CO}(\text{г})$
8	$4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г})$
9	$4\text{HI}(\text{п}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{I}_2(\text{к}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
10	$\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$
11	$\text{CH}_4(\text{г}) + 4\text{Br}_2(\text{г}) = \text{CBr}_4(\text{г}) + 4\text{HBr}(\text{г})$
12	$2\text{AgNO}_3(\text{к}) = 2\text{Ag}(\text{к}) + 2\text{NO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$
13	$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{к}) = 2\text{PbO}(\text{к}) + 4\text{NO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$
14	$4\text{HNO}_3(\text{ж}) = 4\text{NO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
15	$2\text{NaHCO}_3(\text{к}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$

7. Рассчитайте энергию Гиббса реакции



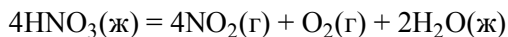
при температуре 600 °С ( $p = 101,325$  кПа). Объясните, является ли трифторид хлора термодинамически устойчивым при данной температуре.

8. Рассчитайте энергию Гиббса реакции



при температуре 25 и 800 °С ( $p = 101,325$  кПа). При какой температуре (25 или 800 °С) хлорид аммония термодинамически устойчивое соединение? Ответ поясните.

9. Рассчитайте энергию Гиббса реакции



при температуре 80 и 200 °С ( $p = 101,325$  кПа). При какой температуре (80 или 200 °С) азотная кислота является термодинамически неустойчивой? Ответ поясните.

10. Рассчитайте энергию Гиббса реакции



при температуре 100 и 400 °С ( $p = 101,325$  кПа). При какой температуре (100 или 400 °С) хлорид золота (III) термодинамически устойчивое соединение? Ответ поясните.

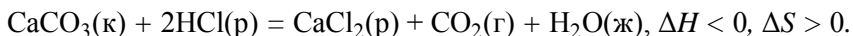
## Г л а в а 5

### ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

#### Важнейшие понятия

- ✓ Химическое равновесие, свойства химического равновесия.
- ✓ Закон действующих масс, константа химического равновесия. Взаимосвязь между константой равновесия и стандартной энергией Гиббса. Принцип Ле Шателье: влияние концентрации реагирующих веществ, температуры, давления на состояние равновесия.
- ✓ Электролиты, неэлектролиты, электролитическая диссоциация, степень диссоциации, константа диссоциации (ионизации) кислоты, основания. Закон разбавления Оствальда. Ионное произведение воды, водородный показатель pH.
- ✓ Произведение растворимости.

Различают обратимые и необратимые химические реакции. *Необратимо* протекают реакции, сопровождающиеся уменьшением энтальпии и увеличением энтропии системы, т. е. когда  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ . Пример необратимой реакции – взаимодействие карбоната кальция с соляной кислотой:



Большинство химических реакций *обратимы*, т. е. при определенных условиях протекают самопроизвольно во взаимно противоположных направлениях одновременно.

В уравнении реакции окисления кислородом оксида углерода (II) двойная стрелка указывает на обратимость реакции:



В начале процесса концентрации оксида углерода (II) и кислорода – *исходные*, концентрация оксида углерода (IV) равна нулю, и реакция протекает в прямом направлении, т. е. в сторону образования *продукта реакции*  $\text{CO}_2$ . По мере протекания реакции исходные концентрации CO и  $\text{O}_2$  уменьшаются, а концентрация  $\text{CO}_2$  возрастает. Наступает такой

момент, когда концентрация оксида углерода (IV) остается постоянной, так как вновь образующиеся молекулы  $\text{CO}_2$  распадаются на исходные вещества  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$ . Состояние, при котором концентрации всех компонентов системы остаются постоянными, называют *химическим равновесием*, а концентрации веществ в состоянии химического равновесия – *равновесными концентрациями*.

Обратимые и необратимые химические реакции могут быть гомогенными и гетерогенными. В гомогенных реакциях все участники находятся в одном агрегатном состоянии – газовом или жидком. Гетерогенные реакции протекают на границе двух фаз: твердое вещество – твердое вещество, жидкость – твердое вещество, жидкость – жидкость, твердое вещество – газ и т. д.

Химическое равновесие характеризуется следующими свойствами:

1. Состояние химического равновесия достигается обратимой химической реакцией самопроизвольно. Положение химического равновесия всегда одинаково независимо от того, с какой стороны оно достигнуто. Так, в реакции диссоциации  $\text{PCl}_5$



положение равновесия оказывается одинаковым независимо от того, содержит ли сосуд только  $\text{PCl}_5$  или  $\text{PCl}_3$  и  $\text{Cl}_2$  в соотношении 1 : 1.

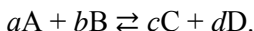
2. В состоянии химического равновесия в системе непрерывно осуществляются два процесса – прямой и обратный, протекающие с одинаковыми скоростями ( $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$ ). Равенство скоростей прямой и обратной реакций – кинетическое условие химического равновесия. Оно свидетельствует о динамическом характере и подвижности химического равновесия.

3. В закрытых системах при постоянном давлении и температуре ( $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) в состоянии химического равновесия энергия Гиббса минимальна, а ее изменение равно нулю, т. е.  $\Delta G = 0$ , что является термодинамическим условием химического равновесия.

4. Химическое равновесие системы количественно характеризуется константой химического равновесия.

### 5.1. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС. КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Обратимые реакции имеют общий вид



В состоянии химического равновесия выполняется следующее соотношение:

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

где квадратная скобка означает равновесную концентрацию вещества;  $K$  – константа равновесия, величина постоянная при данной температуре.

Приведенное соотношение является математическим выражением закона действующих масс (закона химического равновесия) Гильдберга – Вааге. Величину соотношения называют константой равновесия  $K$ . Константа равновесия определяется отношением произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в соответствующих степенях. Константа химического равновесия не зависит от концентрации реагирующих и образующихся веществ, но зависит от температуры и природы реагентов.

Константу равновесия обозначают символом  $K_c$ , если концентрации реагирующих веществ измеряют в моль/л. При взаимодействии газообразных веществ вместо молярных концентраций обычно используют парциальные давления реагентов  $p$  и константу равновесия обозначают символом  $K_p$ . Для рассматриваемой реакции  $K_p$  равна

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b},$$

в которой парциальное давление реагентов  $p$  выражают в атмосферах (атм) или в паскалях (Па). 1 атм = 101325 Па = 101,3 кПа.

$K_c$  и  $K_p$  связаны между собой уравнением

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n},$$

где  $\Delta n$  – изменение числа молей газов при протекании реакции. Если в реакции число молей газов не изменяется, то  $\Delta n = 0$  и  $K_p = K_c$ .

Для гетерогенных реакций, в которых наряду с реагентами (исходными веществами) в газовом и растворенном состоянии участвуют реагенты в твердом или жидком состоянии, в выражение константы равновесия включают концентрации только газообразных и растворенных веществ. Так, для реакции термического разложения карбоната кальция



выражение константы равновесия записывают как

$$K_c = [\text{CO}_2].$$

Константа равновесия определяет глубину протекания процесса в момент достижения состояния равновесия. Чем больше значение  $K$ , тем полнее происходит взаимодействие веществ.

Между константой равновесия и стандартной энергией Гиббса химической реакции существует взаимосвязь

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

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ ;  $T$  – абсолютная температура, К;  $K$  – константа равновесия;  $\Delta G^\circ$  – стандартная энергия Гиббса, кДж. Это уравнение позволяет по равновесным концентрациям реагентов рассчитать константу равновесия  $K$ , затем  $\Delta G^\circ$  и, наоборот, по известному значению  $\Delta G^\circ$  рассчитать константу равновесия  $K$  при стандартных условиях. Размерность константы равновесия зависит от размерности, в которой выражены концентрации веществ (атм или моль/л). Однако чаще всего константы равновесия – безразмерные величины.

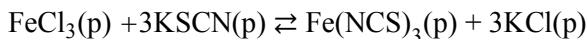
## **5.2. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ**

В состоянии химического равновесия реакция в прямом и обратном направлениях протекает с одинаковой скоростью. Изменение условий равновесия (температуры, давления, концентрации взаимодействующих веществ) приводит к смещению химического

равновесия. Для предсказания направления смещения химического равновесия используют принцип Ле Шателье: *если находящаяся в равновесии система подвергается внешнему воздействию, то равновесие смещается в том направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия.*

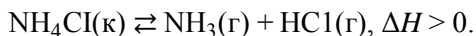
Факторы, влияющие на химическое равновесие:

1. *Влияние концентрации реагирующих веществ.* При увеличении концентрации исходного вещества (реагента) химическое равновесие смещается в том направлении, при котором уменьшается концентрация этого вещества, т. е. в прямом направлении. Увеличение концентрации продукта реакции смещает химическое равновесие в направлении образования исходных веществ, т. е. в обратном направлении. Например, для реакции

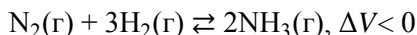


увеличение концентрации  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{KSCN}$  смещает химическое равновесие в направлении образования продуктов реакции, и раствор приобретает кроваво-красный цвет, характерный для  $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ . Увеличение концентрации  $\text{KCl}$  смещает химическое равновесие в направлении образования исходных веществ, и цвет раствора становится желтым, характерным для  $\text{FeCl}_3$ .

2. *Влияние температуры.* При нагревании химическое равновесие смещается в направлении реакции, протекающей с поглощением теплоты, т. е. в направлении эндотермического процесса; при охлаждении – в направлении экзотермического процесса. Примером эндотермической реакции может быть



3. *Влияние давления.* Изменение давления влияет на смещение химического равновесия реакций в газовой фазе в случае, если реакция сопровождается изменением объема системы. Например, для реакции



увеличение давления приводит к смещению химического равновесия в прямом направлении, т. е. в направлении образования аммиака (2 моль), при уменьшении давления – в направлении образования исходных веществ (4 моль).

### 5.3. РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Электролитами* называют вещества, которые в растворах и расплавах частично или полностью распадаются (диссоциируют) на ионы. К электролитам относят основания, кислоты, соли. Растворы электролитов проводят электрический ток. *Неэлектролиты* – это вещества, которые не распадаются на ионы и сохраняют в растворе молекулярное строение. К ним относят растворы многих органических веществ: сахарозы, мочевины, формальдегида и др. Процесс распада молекул электролита на ионы – катионы и анионы – под действием растворителя называют *электролитической диссоциацией*.

Электролиты разделяются на сильные и слабые по степени их диссоциации. *Степень диссоциации*  $\alpha$  является количественной характеристикой диссоциации и представляет собой отношение числа распавшихся на ионы молекул  $N_d$  к общему числу молекул  $N$  электролита:

$$\alpha = \frac{N_d}{N} (\text{в } \% \text{ или долях}).$$

К сильным относят электролиты со степенью диссоциации  $\alpha > 30 \%$ , для электролитов средней силы –  $5\% < \alpha < 30 \%$ , у слабых электролитов  $\alpha < 5 \%$  при концентрации вещества в растворе 0,1 М.

Сильными электролитами являются водные растворы кислот (HBr, HI, HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>), гидроксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, солей. К слабым электролитам относят *угольную, сероводородную, уксусную, циановодородную кислоты, водный раствор аммиака и др.* В табл. 5.1 приведены значения степени диссоциации некоторых электролитов.

Между группами сильных и слабых электролитов нет четкой границы, так как степень диссоциации значительно зависит от природы электролита, растворителя, концентрации раствора (при разбавлении степень диссоциации  $\alpha$  сильно возрастает) и температуры.



Таблица 5.1

**Степень диссоциации  $\alpha$  водных растворов некоторых электролитов при 25 °С и концентрации 0,1 М**

Сильные электролиты	$\alpha$ , %	Слабые и средней силы электролиты	$\alpha$ , %
HBr	93	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	26*
HCl	92	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	20*
HNO <sub>3</sub>	92	HF	8
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	58*	HNO <sub>2</sub>	6,4
KOH	89	CH <sub>3</sub> COOH	1,4
NaOH	84	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,17*
KCl	86	H <sub>2</sub> S	0,1*
Ba(OH) <sub>2</sub>	77	HCN	0,01
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	72	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	1,3
MgSO <sub>4</sub>	45		

\*Для двух- и трехосновных кислот степень диссоциации относится к первой ступени

### 5.3.1. ДИССОЦИАЦИЯ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Диссоциация кислоты.** Электролитическая диссоциация слабых электролитов – процесс обратимый, и, следовательно, уравнение диссоциации слабой кислоты имеет вид



Молекулы воды, участвующие в процессе диссоциации кислоты, в этой упрощенной записи уравнения не указаны. Поэтому в соответствии с законом действующих масс константу равновесия диссоциации кислоты записывают

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

где  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{A}^-]$ ,  $[\text{HA}]$  – равновесные концентрации частиц  $\text{H}^+$ ,  $\text{A}^-$ ,  $\text{HA}$ . Константу равновесия  $K_a$  называют *константой диссоциации*

(ионизации) кислоты. Индекс «а» – первая буква английского слова acid (кислота).

Вместо константы диссоциации кислоты  $K_a$  принято использовать ее отрицательный десятичный логарифм

$$pK_a = -\lg K_a ,$$

где  $pK_a$  – показатель константы диссоциации кислоты. Например, константа диссоциации фтороводородной кислоты  $K_a = 6,2 \cdot 10^{-4}$  и  $pK_a = -\lg 6,2 \cdot 10^{-4} = 3,21$ .

Очевидно, чем сильнее кислота, тем больше ее константа диссоциации  $K_a$  и соответственно меньше  $pK_a$ . Сравним константы диссоциации двух кислот – азотистой и азотной. Для азотистой кислоты  $HNO_2$   $K_a = 4 \cdot 10^{-4}$ , для азотной кислоты  $HNO_3$   $K_a = 4,36 \cdot 10$  (см. табл. П13). Константа ионизации азотной кислоты больше, чем азотистой кислоты. Это означает, что азотная кислота ионизируется в водном растворе в большей степени, чем азотистая кислота. Следовательно, азотная кислота сильнее азотистой.

Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, и каждой ступени соответствует своя константа диссоциации. Например, для селеновой кислоты:

I ступень диссоциации



$$K_{a1} = \frac{[H^+][HSeO_4^-]}{[H_2SeO_4]} = 1 \cdot 10^3 ; pK_{a1} = -3;$$

II ступень диссоциации



$$K_{a2} = \frac{[H^+][SeO_4^{2-}]}{[HSeO_4^-]} = 1,2 \cdot 10^{-2} ; pK_{a2} = 1,92.$$

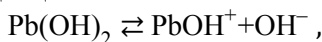
Силу многоосновных кислот оценивают по значению первой константы диссоциации  $K_{a1}$ . Значения констант диссоциации (ионизации) определяют экспериментально и приводят в справочниках (см. табл. П13). Кислоты, имеющие по I ступени диссоциации  $K_a \geq 10^8$ ,

относятся к *очень сильным* кислотам,  $K_a = 10^{-1} - 10^3$  – к *сильным* кислотам;  $K_a = 10^{-2} - 10^{-3}$  – к кислотам *средней силы*,  $K_a = 10^{-4} - 10^{-7}$  – к *слабым* кислотам,  $K_a = 10^{-8} - 10^{-11}$  – к *очень слабым* кислотам.

Силу кислородсодержащей кислоты можно предсказать, записав ее формулу в виде  $\text{ЭО}_m(\text{ОН})_n$ . Экспериментально установлено, что сила кислот практически не зависит от числа  $n$  (числа ОН-групп), но возрастает с увеличением  $m$  (числа не связанных в ОН-группы атомов кислорода). Кислоты типа  $\text{Э}(\text{ОН})_n$  относятся к *очень слабым* кислотам, типа  $\text{ЭО}(\text{ОН})_n$  – к *слабым* или *средней силы* кислотам, типа  $\text{ЭО}_2(\text{ОН})_n$  – к *сильным* кислотам и типа  $\text{ЭО}_3(\text{ОН})_n$  – к *очень сильным* кислотам. Возрастание силы кислот с увеличением  $m$  объясняют оттягиванием электронной плотности от связи Н – О на связь Э = О. В результате связь Н – О становится менее прочной и легче разрывается.

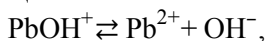
**Диссоциация основания.** Диссоциацию многокислотного основания  $\text{Pb}(\text{ОН})_2$  можно представить следующими уравнениями:

I степень диссоциации



$$K_{b1} = \frac{[\text{PbOH}^+][\text{ОН}^-]}{[\text{Pb}(\text{ОН})_2]} = 9,55 \cdot 10^{-4}; \text{p}K_{b1} = 3,02;$$

II степень диссоциации



$$K_{b2} = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{ОН}^-]}{[\text{PbOH}^+]} = 3,0 \cdot 10^{-8} ; \text{p}K_{b2} = 7,52.$$

*Константа диссоциации (ионизации) основания*  $K_b$  характеризует силу основания. Индекс «b» – первая буква английского слова base (основание). Обычно основания со значением  $K_b > 1 \cdot 10^{-2}$  относят к *сильным* основаниям (гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов). Силу многокислотных оснований оценивают по значению первой константы диссоциации  $K_{b1}$  (приводятся в справочниках).

### 5.3.2. ЗАКОН РАЗБАВЛЕНИЯ ОСТВАЛЬДА

Закон разбавления Оствальда устанавливает соотношение между константой диссоциации  $K_d$ , степенью диссоциации  $\alpha$  и концентрацией  $C$  слабого электролита. Так, при диссоциации слабого бинарного электролита



в состоянии равновесия концентрация частиц  $A^+$  равна концентрации частиц  $B^-$ :

$$[A^+] = [B^-] = \alpha C.$$

Концентрация недиссоциированных молекул  $AB$  определяется по формуле

$$[AB] = C - \alpha C = C(1 - \alpha).$$

При этом выражение константы диссоциации слабого электролита  $AB$  принимает вид

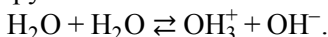
$$K_d = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1 - \alpha)}, \text{ или } K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}.$$

Полученное уравнение является математическим выражением закона разбавления Оствальда. Уравнение показывает, что степень диссоциации  $\alpha$  слабого электролита зависит от его концентрации  $C$  и константы диссоциации  $K_d$ .

При малом значении степени диссоциации электролита ( $\alpha \ll 1$ )  $K_d = C\alpha^2$ , отсюда  $\alpha = \sqrt{K_d/C}$ . Из упрощенной формы уравнения Оствальда следует, что с уменьшением концентрации (т. е. с разбавлением электролита) степень диссоциации электролита возрастает. Это уравнение Оствальда позволяет определить степень диссоциации слабого электролита при заданной его концентрации.

### 5.3.3. ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. pH РАСТВОРОВ

Вода самоионизируется в незначительной степени:



В растворе катион водорода гидратируется одной молекулой воды, и образуется ион гидроксония  $OH_3^+$ . При дальнейшей гидратации иона гидроксония образуются частицы с большим числом молекул воды:  $O_2H_5^+$ ,  $O_3H_7^+$  и т. д.

В упрощенной форме диссоциацию воды можно записать как



Отсюда константа диссоциации воды:

$$K_{298} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Константа диссоциации воды ничтожно мала, что позволяет считать концентрацию воды при ее диссоциации постоянной величиной:

$$[\text{H}_2\text{O}] = (1000 \text{ г/л}) / (18 \text{ г/моль}) = 55,56 \text{ моль/л}.$$

$$\text{Тогда } K_{298} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

Вводится обозначение  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ , которое называют *ионным произведением воды*:

$$\begin{aligned} K_{298} \cdot [\text{H}_2\text{O}] &= K_{\text{H}_2\text{O}}, \\ K_{\text{H}_2\text{O}} &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}. \end{aligned}$$

Величина  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  зависит от температуры: с увеличением температуры его значение возрастает, с уменьшением температуры – уменьшается (табл. 5.2).

Таблица 5.2

**Ионное произведение воды  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  при различной температуре**

$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{14}$
0	0,1139	22	0,802	45	4,018
5	0,1846	23	0,868	50	5,474
10	0,2920	24	0,948	55	7,297
15	0,4505	25	1,008	60	9,614
18	0,5702	30	1,469	100	59,0
20	0,6809	35	2,089		
21	0,742	40	2,919		

Для нейтральных растворов  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = 10^{-7}$ , для кислых растворов  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ , для щелочных растворов  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ .

Концентрацию катионов водорода, а следовательно, кислотность раствора выражают через *водородный показатель* pH:

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

Также практическое применение имеет *гидроксидный показатель* pOH:

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

Показатели рН и рОН составляют зависимость

$$-\lg K_{\text{H}_2\text{O}} = \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Это выражение является результатом логарифмирования и умножения на величину  $(-1)$  ионного произведения воды, а именно,

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

По значению водородного показателя оценивается характер среды раствора: при  $\text{pH} = 7$  среда нейтральная, при  $\text{pH} < 7$  среда кислая, при  $\text{pH} > 7$  среда щелочная (при  $25^\circ\text{C}$ ).

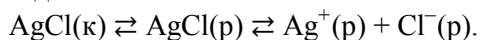
Взаимосвязь между концентрацией катионов водорода  $[\text{H}^+]$ , водородным показателем рН и кислотностью раствора показана на рис. 5.1.



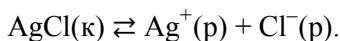
Рис. 5.1. Шкала рН и  $[\text{H}^+]$

## 5.4. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

В системе, состоящей из кристаллов малорастворимого соединения, например  $\text{AgCl}(\text{к})$ , и его насыщенного раствора электролита  $\text{AgCl}(\text{р})$ , устанавливается равновесие, при котором из осадка в раствор переходит столько ионов, сколько их снова возвращается в осадок:



Малорастворимые электролиты в очень разбавленных растворах диссоциируют практически полностью, т. е. являются сильными электролитами. С учетом полной диссоциации электролита записывают



Выражение константы равновесия имеет вид

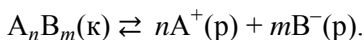
$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}.$$

Концентрация твердого вещества  $[\text{AgCl}]$  величина постоянная, что позволяет ее включить в константу равновесия. Тогда

$$K[\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{const} = \text{ПР}.$$

Отсюда следует, что при данной температуре в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение равновесных концентраций его ионов в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная, называемая *произведением растворимости* (ПР). Произведения растворимости некоторых малорастворимых веществ приведены в табл. П15. По значению ПР можно судить о растворимости вещества. Чем больше ПР, тем больше растворимость вещества. Растворимость часто выражают в граммах растворенного вещества, содержащегося в 100 г воды, или как молярную концентрацию – в моль/л.

Произведение растворимости можно рассчитать, зная растворимость вещества в моль/л. Рассмотрим равновесие растворения малорастворимого вещества  $A_nB_m$ :



При растворении 1 моль вещества в растворе появляются  $n$  моль ионов  $A^+$  и  $m$  моль ионов  $B^-$ . Если обозначить через  $C$  концентрацию растворенного вещества (растворимость, моль/л), то выражение произведения растворимости принимает вид

$$\text{ПР} = (nC)^n(mC)^m, \text{ или } \text{ПР} = C^{n+m}n^n m^m.$$

Это уравнение позволяет рассчитать ПР по известной растворимости  $C$  (моль/л) вещества.

По известному значению ПР рассчитывают растворимость вещества  $C$  по формуле

$$C = \sqrt[n+m]{\frac{\text{ПР}}{n^n m^m}}, \text{ моль/л.}$$

## ПРАКТИКА К ГЛАВЕ 5

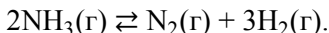
### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ К РАЗДЕЛАМ 5.1 – 5.2

**СОСТАВЛЕНИЕ ВЫРАЖЕНИЯ КОНСТАНТЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ДЛЯ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ.**

**ВЫЧИСЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ РАВНОВЕСНОЙ, НАЧАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВЕЩЕСТВ, КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ.**

**ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ПО ЗНАЧЕНИЯМ  $\Delta G^0$**

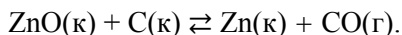
**Пример 1.** Составьте выражение константы равновесия реакции



**Решение.** В уравнении реакции участвуют 2 моль аммиака, 1 моль азота и 3 моль водорода, поэтому их равновесные концентрации входят в выражение константы равновесия соответственно во второй, первой и третьей степени. В числителе записывают произведение равновесных концентраций продуктов реакции, а в знаменателе – равновесную концентрацию исходного вещества:

$$K_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2}.$$

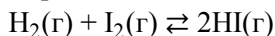
**Пример 2.** Составьте выражение константы равновесия реакции



**Решение.** ZnO, C, Zn – твердые вещества, поэтому их концентрации в выражение константы равновесия не включаются:

$$K_c = [\text{CO}].$$

**Пример 3.** Составьте выражение константы равновесия и вычислите ее значение для реакции



при равновесных концентрациях:  $[\text{H}_2] = 0,65$  моль/л,  $[\text{I}_2] = 87,29$  моль/л,  $[\text{HI}] = 52,92$  моль/л.

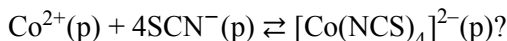


**Решение**

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(52,92 \text{ моль/л})^2}{(0,65 \text{ моль/л}) \cdot (87,29 \text{ моль/л})} = 49,36.$$

Ответ:  $K_c = 49,36$ .

**Пример 4.** Какую размерность имеет константа равновесия реакции



**Решение.** Записывают выражение константы равновесия реакции:

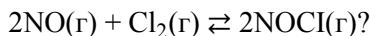
$$K_c = \frac{[\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}]}{[\text{Co}^{2+}][\text{SCN}^-]^4}.$$

Концентрацию реагирующего вещества в водном растворе измеряют в моль/л или моль/м<sup>3</sup>. Поэтому

$$K_c = \frac{\text{моль/л}}{(\text{моль/л})(\text{моль/л})^4} = \frac{1}{(\text{моль/л})^4} = \frac{\text{л}^4}{\text{моль}^4}.$$

Ответ: размерность константы равновесия л<sup>4</sup>/моль<sup>4</sup>.

**Пример 5.** Какую размерность имеет константа равновесия реакции



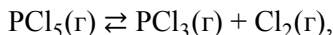
**Решение.** В реакции взаимодействия газообразных веществ выражение константы равновесия имеет вид

$$K_p = \frac{p_{\text{NOCl}}^2}{p_{\text{NO}}^2 p_{\text{Cl}_2}}.$$

Поэтому  $K_p = \frac{\text{атм}^2}{\text{атм}^2 \text{ атм}} = \frac{1}{\text{атм}}$  или  $\frac{\text{Па}^2}{\text{Па}^2 \text{ Па}} = \frac{1}{\text{Па}}.$

Ответ: размерность константы равновесия атм<sup>-1</sup> или Па<sup>-1</sup>.

**Пример 6.** Вычислите равновесные концентрации  $\text{PCl}_3$  и  $\text{Cl}_2$  в системе



если начальная концентрация  $\text{PCl}_5$  составляет 1 моль/л, а при установлении равновесия концентрация  $\text{PCl}_5$  равна 0,8 моль/л.

**Решение.** Для наглядности начальные, равновесные (конечные) концентрации веществ, а также концентрацию израсходованного вещества записывают под их формулами в уравнении реакции.

1. Записывают значения концентраций веществ, которые известны из условия задачи:



Начальная	
концентрация, моль/л	1,0
Равновесная (конечная)	
концентрация, моль/л	0,8

2. Определяют концентрацию израсходованного вещества  $\text{PCl}_5$  как разность между начальной концентрацией и концентрацией вещества в условиях равновесия. Следовательно,  $C_{\text{израсх}}(\text{PCl}_5) = 1 - 0,8 = 0,2$  моль/л. Это значение пишут в соответствующей строке:



Начальная	
концентрация, моль/л	1,0
Израсходовано, моль/л	0,2
Равновесная (конечная)	
концентрация, моль/л	0,8

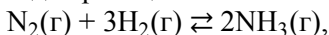
3. Определяют равновесные концентрации  $\text{PCl}_3$  и  $\text{Cl}_2$ . Согласно уравнению диссоциация 1 моль  $\text{PCl}_5$  приводит к образованию 1 моль  $\text{PCl}_3$  и 1 моль  $\text{Cl}_2$ . При условии, что  $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = C_{\text{израсх}}(\text{PCl}_5)$ , из израсходованных в реакции 0,2 моль/л  $\text{PCl}_5$  образуется  $[\text{PCl}_3] = 0,2$  моль/л и  $[\text{Cl}_2] = 0,2$  моль/л. Эти значения вносят на соответствующую строку:



Начальная			
концентрация, моль/л	1,0		
Израсходовано, моль/л	0,2		
Равновесная (конечная)			
концентрация, моль/л	0,8	0,2	0,2

*Ответ:*  $[\text{PCl}_3] = 0,2$  моль/л,  $[\text{Cl}_2] = 0,2$  моль/л.

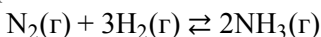
**Пример 7.** Вычислите начальные концентрации азота, водорода и константу равновесия для реакции



если равновесные концентрации азота, водорода и аммиака составляют:  $[\text{N}_2] = 2,5$  моль/л,  $[\text{H}_2] = 1,8$  моль/л,  $[\text{NH}_3] = 3,6$  моль/л.

**Решение**

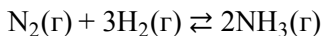
1. Записывают равновесные концентрации веществ под их формулами в уравнении реакции



Равновесная (конечная)

концентрация, моль/л	2,5	1,8	3,6
----------------------	-----	-----	-----

2. Определяют концентрации израсходованных веществ  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ . Согласно уравнению реакции при образовании 2 моль аммиака расходуется 1 моль азота и 3 моль водорода. Следовательно, при образовании 3,6 моль аммиака будет израсходовано 1,8 моль азота и 5,4 моль водорода:



Равновесная (конечная)

концентрация, моль/л	2,5	1,8	3,6
----------------------	-----	-----	-----

Израсходовано, моль/л	1,8	5,4	
-----------------------	-----	-----	--

3. Определяют начальные концентрации веществ. Начальная концентрация вещества равна сумме концентрации израсходованного вещества и его равновесной концентрации:

$$C_{\text{нач.}}(\text{N}_2) = 1,8 + 2,5 = 4,3 \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{нач.}}(\text{H}_2) = 5,4 + 1,8 = 7,2 \text{ моль/л}.$$

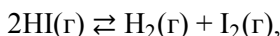
4. Рассчитывают константу равновесия реакции:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(3,6 \text{ моль/л})^2}{(2,5 \text{ моль/л}) \cdot (1,8 \text{ моль/л})^3} = 0,89 \text{ л}^2/\text{моль}^2.$$

$$\text{Ответ: } C_{\text{нач}}(\text{N}_2) = 4,3 \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{нач}}(\text{H}_2) = 7,2 \text{ моль/л}; K_c = 0,89 \text{ л}^2/\text{моль}^2.$$

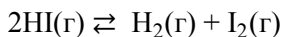
**Пример 8.** Вычислите равновесные концентрации водорода, йода и йодида водорода для реакции



если исходная концентрация йодида водорода равна 0,05 моль/л, а константа равновесия системы  $K_c = 0,11$ .

### Решение

1. В уравнении реакции под формулой йодида водорода записывают его исходную концентрацию. Искомую равновесную концентрацию водорода принимают за  $x$ :



Начальная

концентрация, моль/л                      0,05

Равновесная

концентрация, моль/л                       $x$

2. Определяют равновесную концентрацию йодида водорода. Согласно уравнению реакции при образовании 1 моль водорода и 1 моль йода расходуется 2 моль йодида водорода. Следовательно, после установления равновесия  $[\text{I}_2] = [\text{H}_2] = x$  равновесная концентрация йодида водорода  $[\text{HI}]$  будет  $0,05 - 2x$ . Записывают эти значения в соответствующие строки под уравнением реакции:



Начальная

концентрация, моль/л                      0,05

Израсходовано, моль/л                       $2x$

Равновесная

концентрация, моль/л                       $0,05 - 2x$        $x$        $x$

3. Для нахождения  $x$  составляют выражение константы равновесия реакции:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{x^2}{(0,05 - 2x)^2}; \quad K_c = 0,11 = \frac{x^2}{0,0025 - 0,2x + 4x^2},$$

$$0,56x^2 + 0,022x - 0,000275 = 0.$$

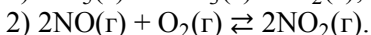
При решении квадратного уравнения типа  $ax^2 + bx + c = 0$  используют формулу

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}.$$

Отсюда получают:  $x_1 = 0,01$ ;  $x_2 = -0,05$ . По условию задачи справедливо значение  $x_1$ . Следовательно, равновесные концентрации реагирующих веществ:  $[H_2] = 0,01$  моль/л,  $[I_2] = 0,01$  моль/л,  $[HI] = 0,05 - 2 \times 0,01 = 0,03$  моль/л.

*Ответ:*  $[H_2] = 0,01$  моль/л;  $[I_2] = 0,01$  моль/л;  
 $[HI] = 0,03$  моль/л.

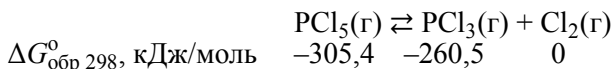
**Пример 9.** Используя термодинамические данные, рассчитайте значение константы химического равновесия при стандартной температуре для систем:



**Решение.** Константа химического равновесия связана со стандартной энергией Гиббса реакции соотношением

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_{298}.$$

1) Используя табличные значения энергии Гиббса образования веществ, рассчитывают энергию Гиббса химической реакции



$$\Delta G_{реакц}^0 = [1 \text{ моль} \cdot (-260,5 \text{ кДж/моль}) + 0] - [1 \text{ моль} \cdot (-305,4 \text{ кДж/моль})] = 44,9 \text{ кДж, или } 44,9 \text{ кДж/(моль } PCl_5).$$

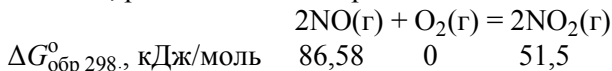
Тогда

$$\lg K_{298} = -\frac{\Delta G_{реакц}^0}{2,303 \cdot RT} = -\frac{44900 \text{ Дж/моль}}{2,303 \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 298 \text{ К}} = -7,87;$$

$$K_{298} = 1,3 \cdot 10^{-8}.$$

Поскольку  $\Delta G_{реакц}^0 > 0$ , то реакция при стандартных условиях самопроизвольно протекает в обратном направлении, и положительной величине  $\Delta G_{реакц}^0$  соответствует малая константа равновесия.

2) Используя табличные значения энергии Гиббса образования веществ, рассчитывают энергию Гиббса химической реакции



$$\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} = [2 \text{ моль} \cdot 51,5 \text{ кДж/моль}] - [2 \text{ моль} \cdot 86,58 \text{ кДж/моль} + 0] = -70,16 \text{ кДж}.$$

Поскольку  $\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} < 0$ , то реакция при стандартных условиях самопроизвольно протекает в прямом направлении.

Рассчитывают константу равновесия при стандартных условиях:

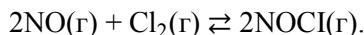
$$\lg K_{298} = -\frac{\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ}}{2,303 \cdot RT} = \frac{70160 \text{ Дж}}{2,303 \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 298 \text{ К}} = 12,3;$$

$$K_{298} = 2 \cdot 10^{12}.$$

Отрицательной величине  $\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ}$  соответствует большая величина константы равновесия.

$$\text{Ответ: 1) } K_{298} = 1,3 \cdot 10^{-8}; \text{ 2) } K_{298} = 2 \cdot 10^{12}.$$

**Пример 10.** Определите константу равновесия при 25 и 1000 °С, принимая, что  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$  и  $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}$  не зависят от температуры протекания реакции



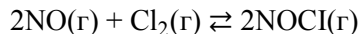
**Решение.** Константа равновесия связана с энергией Гиббса уравнением

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{298}.$$

Для расчета стандартной энергии Гиббса при заданной температуре используют соотношение

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

Рассчитывают  $\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ}$ ,  $\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ}$ ,  $\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} 298$ ,  $\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} 1273$  реакции



$\Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ}$ , кДж/моль	90,25	0	52,5
$S^{\circ}$ , Дж/моль·К	210,6	222,9	261,5

$$\Delta H_{\text{реакц}}^{\circ} = [2 \text{ моль} \cdot 52,5 \text{ кДж/моль}] - [2 \text{ моль} \cdot 90,25 \text{ кДж/моль} + 0] = -75,5 \text{ кДж};$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} &= [2 \text{ моль} \cdot 261,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})] - [2 \text{ моль} \cdot 210,6 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) + \\ &\quad + 1 \text{ моль} \cdot 222,9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})] = -121,1 \text{ Дж/К}; \\ \Delta G_{\text{реакц } 298}^{\circ} &= -75500 \text{ Дж} - 298 \text{ К} \cdot (-121,1 \text{ Дж/К}) = \\ &= -75500 \text{ Дж} + 36087,8 \text{ Дж} = -39412,2 \text{ Дж}.\end{aligned}$$

При стандартных условиях  $\Delta G_{\text{реакц } 298}^{\circ} < 0$ , и реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении. Константа равновесия при стандартных условиях:

$$\lg K_{298} = -\frac{\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ}}{2,303 \cdot RT} = \frac{39412,2 \text{ Дж}}{2,303 \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 298 \text{ К}} = 6,91;$$

$$K_{298} = 8,13 \cdot 10^6.$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{реакц } 1273}^{\circ} &= -75500 \text{ Дж} - 1273 \text{ К} \cdot (-121,1 \text{ Дж/К}) = \\ &= -75500 \text{ Дж} + 154160,3 \text{ Дж} = 78660,3 \text{ Дж}.\end{aligned}$$

$\Delta G_{\text{реакц } 1273}^{\circ} > 0$ , и, следовательно, при температуре 1000 °С реакция протекает самопроизвольно в обратном направлении.

Рассчитывают константу равновесия при 1000 °С:

$$\begin{aligned}\lg K_{1273} &= -\frac{\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ}}{2,303 \cdot RT} = -\frac{78660,3 \text{ Дж}}{2,303 \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 1273 \text{ К}} = -\frac{78660,3}{24374,3} = -3,23; \\ K_{1273} &= 5,9 \cdot 10^{-4}.\end{aligned}$$

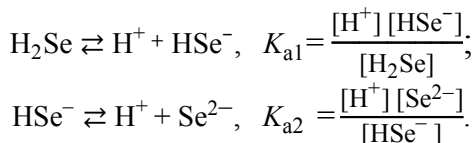
$$\text{Ответ: } K_{298} = 8,13 \cdot 10^6; K_{1273} = 5,9 \cdot 10^{-4}.$$

## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ К РАЗДЕЛУ 5.3

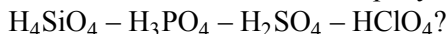
### РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Пример 1.** Составьте уравнения и выражения констант ступенчатой диссоциации селеноводородной кислоты.

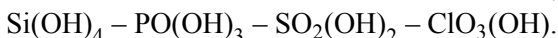
**Решение.** Ступенчатая диссоциация и выражения констант диссоциации кислоты:



**Пример 2.** Как изменяется сила кислот в ряду



**Решение.** Формулы кислот записывают в виде  $\text{ЭО}_m(\text{OH})_n$ :

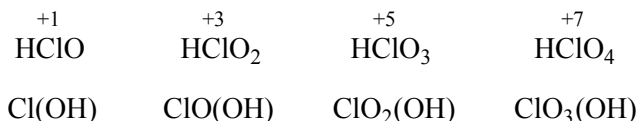


В кислоте  $\text{Si}(\text{OH})_4$  все атомы кислорода связаны в OH-группы, и она является очень слабой кислотой (см. с. 178); кислота  $\text{PO}(\text{OH})_3$  имеет один атом кислорода, не связанный в OH-группу, следовательно, ее относят к кислоте средней силы; кислота  $\text{SO}_2(\text{OH})_2$  содержит два атома кислорода, не связанные в OH-группы, поэтому является сильной кислотой; в кислоте  $\text{ClO}_3(\text{OH})$  три атома кислорода не связаны в OH-группы, т. е. это очень сильная кислота.

Отсюда следует, что в данном ряду молекул с увеличением числа  $m$  атомов кислорода, не связанных в OH-группы, сила кислот возрастает.

**Пример 3.** Как влияет степень окисления хлора на силу его кислородсодержащих кислот? Сравните константы ионизации этих кислот.

**Решение.** Формулы кислот записывают в виде  $\text{ЭО}_m(\text{OH})_n$ :



В этом ряду сила кислот возрастает, так как в молекуле увеличивается число  $m$  атомов кислорода, не связанных в OH-группы. О возрастании силы кислот в ряду  $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$  свидетельствуют значения констант ионизации кислот:

$$K_a(\text{HClO}) = 2,95 \cdot 10^{-8}; \quad K_a(\text{HClO}_2) = 1,1 \cdot 10^{-2};$$

$$K_a(\text{HClO}_3) = 10; \quad K_a(\text{HClO}_4) = \sim 10^8.$$

Итак, сила кислородсодержащих кислот данного неметалла возрастает с увеличением его степени окисления.



**Пример 4.** Вычислите концентрацию  $[H^+]$ , pH, pOH, если концентрация ионов  $[OH^-]$  равна  $10^{-5}$  моль/л. Определите характер среды раствора.

**Решение.** Ионное произведение воды  $K_{H_2O}$ :

$$K_{H_2O} = [H^+] [OH^-] = 10^{-14} \text{ (при } 25^\circ C),$$

отсюда  $[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \text{ моль/л.}$

$$pH = -\lg[H^+]; \quad pH = -\lg 10^{-9} = 9;$$

$$pOH = -\lg[OH^-]; \quad pOH = -\lg 10^{-5} = 5.$$

*Ответ:*  $[H^+] = 10^{-9}$  моль/л; pH = 9; pOH = 5.  
Среда раствора щелочная, так как pH > 7.

**Пример 5.** Вычислите концентрацию (моль/л) ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , если значение pH раствора равно 6.

**Решение.**  $pH = -\lg[H^+],$

отсюда  $6 = -\lg[H^+]; [H^+] = 10^{-6} \text{ моль/л.}$

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ (при } 25^\circ C),$$

тогда  $[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 10^{-8} \text{ моль/л.}$

*Ответ:*  $[H^+] = 10^{-6}$  моль/л;  $[OH^-] = 10^{-8}$  моль/л.

**Пример 6.** При температуре  $0^\circ C$  ионное произведение воды составляет  $K_{H_2O} = 0,11 \cdot 10^{-14}$ . При каком значении pH раствор нейтральный?

**Решение.** Раствор нейтральный, если  $[H^+] = [OH^-]$ .

При  $0^\circ C$   $K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 0,11 \cdot 10^{-14},$

отсюда  $[H^+] = \sqrt{0,11 \cdot 10^{-14}} = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$

$$pH = -\lg[H^+]; \quad pH = -\lg 3,3 \cdot 10^{-8} = 7,48.$$

*Ответ:* раствор нейтральный  
при pH = 7,48 (температура  $0^\circ C$ ).

**Пример 7.** Определите pH и pOH раствора, содержащего  $10^{-3}$  моль/л иодоводородной кислоты.  $K_a(\text{HI}) = 1 \cdot 10^{11}$ .

**Решение.** В соответствии со значением  $K_a(\text{HI})$  кислота HI – сильный электролит и в водном растворе диссоциирует полностью на ионы:



тогда  $[\text{H}^+] = C(\text{HI}) = 10^{-3}$  моль/л.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]; \text{pH} = -\lg 10^{-3} = 3.$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14; \text{pOH} = 14 - 3 = 11.$$

*Ответ:* pH = 3; pOH = 11.

**Пример 8.** Определите pH и pOH раствора, содержащего  $10^{-2}$  моль/л гидроксида калия.

**Решение.** Раствор гидроксида калия – сильный электролит, и, следовательно, гидроксид калия диссоциирует полностью на ионы:



тогда  $[\text{OH}^-] = C(\text{KOH}) = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

*Вариант 1*

Ионное произведение воды:  $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$  (при 25 °C),

отсюда  $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}$  моль/л.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]; \text{pH} = -\lg 10^{-12} = 12; \text{pOH} = -\lg 10^{-2} = 2.$$

*Вариант 2*

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]; \text{pOH} = -\lg 10^{-2} = 2.$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14; \text{pH} = 14 - 2 = 12.$$

*Ответ:* pH = 12; pOH = 2.

**Пример 9.** Определите pH раствора, содержащего  $10^{-2}$  моль/л циановодородной кислоты ( $K_a = 5,0 \cdot 10^{-10}$ ). Как изменится значение pH раствора (уменьшится, увеличится) при добавлении в раствор цианида калия KCN? Ответ обоснуйте.

**Решение.** Из значения  $K_a(\text{HCN})$  следует, что циановодородная кислота – слабый электролит, и она диссоциирует согласно уравнению:



Для определения концентрации катионов водорода  $[\text{H}^+]$  рассчитывают степень диссоциации  $\text{HCN}$ , используя упрощенную форму уравнения Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{K_a/C} = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-10}}{10^{-2}}} = 2,24 \cdot 10^{-4}.$$

Тогда  $[\text{H}^+] = \alpha C = 2,24 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 2,24 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]; \text{pH} = -\lg 2,24 \cdot 10^{-6} = 5,65.$$

При добавлении цианида калия в раствор циановодородной кислоты химическое равновесие диссоциации  $\text{HCN}$  в соответствии с принципом Ле Шателье сместится влево (в сторону образования молекул  $\text{HCN}$ ). Концентрация катионов водорода в растворе уменьшится, и, следовательно,  $\text{pH}$  раствора увеличится.

*Ответ:*  $\text{pH} = 5,65$ ; значение  $\text{pH}$  раствора увеличится.

## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ К РАЗДЕЛУ 5.4

### ВЫЧИСЛЕНИЕ ПР ПО ДАННЫМ О РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВА И ВЫЧИСЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВА ПО ИЗВЕСТНОМУ ЗНАЧЕНИЮ ПР. ОБРАЗОВАНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ ОСАДКОВ

**Пример 1.** Вычислите произведение растворимости (ПР) сульфата бария, если его насыщенный раствор при 20 °С содержит  $2,4 \cdot 10^{-3}$  г/л  $\text{BaSO}_4$ , и сравните его со значением, приведенным в табл. П15.

**Решение.** В насыщенном растворе вещество при данной температуре и давлении больше не растворяется. При вычислении ПР вещества используют формулу

$$\text{ПР} = C^{n+m} n^n m^m,$$

где  $C$  – растворимость вещества, моль/л.

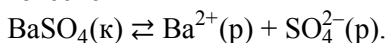
$$C = \frac{\nu}{V} = \frac{m}{M \cdot V},$$

где  $C$  – молярная концентрация вещества, моль/л;  $\nu$  – количество растворенного вещества, моль;  $V$  – объем раствора, л;  $m$  – масса вещества, г;  $M$  – молярная масса вещества, г/моль.

$$M(\text{BaSO}_4) = 233,4 \text{ г/моль},$$

$$\text{тогда } C(\text{BaSO}_4) = \frac{m}{M(\text{BaSO}_4) \cdot V} = \frac{2,4 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{233,4 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 1,03 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

В насыщенном растворе малорастворимого электролита  $\text{BaSO}_4$  устанавливается равновесие



В соответствии с уравнением диссоциации в растворе из 1 моль  $\text{BaSO}_4$  образуются 1 моль ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и 1 моль ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , следовательно,  $n = 1$ ,  $m = 1$ . Тогда

$$\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = C^{n+m} n^n m^m = C^{1+1} n^1 m^1 = (1,03 \cdot 10^{-5})^2 = 1,06 \cdot 10^{-10}.$$

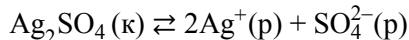
*Ответ:*  $\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = 1,06 \cdot 10^{-10}$  и соответствует табличному значению  $\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ .

**Пример 2.** Вычислите произведение растворимости  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , если в 100 г насыщенного раствора при 20 °С содержится 0,79 г  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

**Решение.** Для вычисления  $\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$  рассчитывают молярную концентрацию (растворимость в моль/л) насыщенного раствора  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  по формуле

$$C(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = \frac{m}{M(\text{Ag}_2\text{SO}_4) \cdot V} = \frac{0,79 \text{ г}}{311,8 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

При диссоциации малорастворимого электролита  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$



в растворе образуются 2 моль ионов  $\text{Ag}^+$  и 1 моль ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , следовательно,  $n = 2$ ,  $m = 1$ . Тогда

$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = C^{2+1} n^2 m = (2,5 \cdot 10^{-2})^3 \cdot 2^2 = 6,25 \cdot 10^{-5}.$$

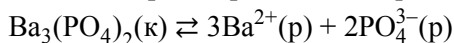
*Ответ:*  $\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 6,25 \cdot 10^{-5}$ .

**Пример 3.** Вычислите растворимость фосфата бария (моль/л), если  $\text{ПР}(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) = 6,03 \cdot 10^{-39}$ .

**Решение.** Растворимость фосфата бария  $C$  вычисляют по формуле

$$C = \sqrt[n+m]{\frac{\text{ПР}}{n^n m^m}}, \text{ моль/л.}$$

При диссоциации малорастворимого электролита  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$



в растворе образуются 3 моль ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и 2 моль ионов  $\text{PO}_4^{3-}$ . Отсюда  $n = 3$ ,  $m = 2$ . Тогда

$$C = \sqrt[n+m]{\frac{\text{ПР}}{n^n m^m}} = \sqrt[3+2]{\frac{6,03 \cdot 10^{-39}}{3^3 \cdot 2^2}} = 8,9 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

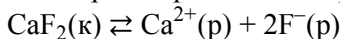
*Ответ:* растворимость фосфата бария равна  $8,9 \cdot 10^{-9}$  моль/л.

**Пример 4.** Рассчитайте растворимость в граммах  $\text{CaF}_2$  в 100 г воды, если  $\text{ПР}(\text{CaF}_2) = 3,9 \cdot 10^{-11}$ .

**Решение.** Растворимость  $C$  фторида кальция рассчитывают по формуле

$$C = \sqrt[n+m]{\frac{\text{ПР}}{n^n m^m}}, \text{ моль/л.}$$

При диссоциации малорастворимого электролита  $\text{CaF}_2$



в растворе образуются 1 моль ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и 2 моль ионов  $\text{F}^{-}$ , т. е.  $n = 1$ ,  $m = 2$ . Тогда

$$C(\text{CaF}_2) = \sqrt[n+m]{\frac{\text{ПР}}{n^n m^m}} = \sqrt[1+2]{\frac{3,9 \cdot 10^{-11}}{1 \cdot 2^2}} = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, молярная растворимость  $\text{CaF}_2$  равна  $2,14 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Рассчитывают массу  $\text{CaF}_2$ , которая растворяется в 1 л раствора:

$$M(\text{CaF}_2) = 78,1 \text{ г/моль};$$

$$m(\text{CaF}_2) = M(\text{CaF}_2) \cdot C(\text{CaF}_2);$$

$$m(\text{CaF}_2) = 78,1 \text{ г/моль} \cdot 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}.$$

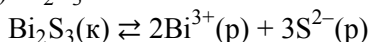
Рассчитывают массу  $\text{CaF}_2$ , которая растворяется в 100 г воды, принимая, что масса раствора равняется массе воды:

$$m(\text{CaF}_2) = \frac{1,67 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot 0,1 \text{ л}}{1 \text{ л}} = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ г}.$$

*Ответ:* в 100 г воды растворяется  $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ г}$   $\text{CaF}_2$ .

**Пример 5.** Вычислите концентрацию сульфид-ионов (моль/л) в насыщенном растворе  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , если  $\text{PP}(\text{Bi}_2\text{S}_3) = 1 \cdot 10^{-97}$ .

**Решение.** При диссоциации малорастворимого электролита сульфида висмута (III)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$



в растворе образуются 2 моль ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и 3 моль  $\text{S}^{2-}$ . Отсюда растворимость сульфида висмута (III) рассчитывают по формуле

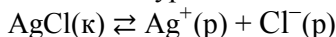
$$C = \frac{n+m}{n^n m^m} \sqrt[n+m]{\text{PP}} = \frac{2+3}{2^2 \cdot 3^3} \sqrt[2+3]{\frac{1 \cdot 10^{-97}}{2^2 \cdot 3^3}} = 1,56 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л}.$$

При диссоциации  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  образуется 3 моль сульфид-ионов, тогда  $[\text{S}^{2-}] = 3 \cdot C = 3 \cdot 1,56 \cdot 10^{-20} = 4,68 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л}.$

*Ответ:* концентрация сульфид-ионов в насыщенном растворе  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  равна  $4,68 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л}.$

**Пример 6.** Рассчитайте объем воды, который потребуется для растворения 1 г хлорида серебра, если  $\text{PP}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$ . Объем раствора принимается равным объему воды.

**Решение.** Используя  $\text{PP}(\text{AgCl})$ , рассчитывают растворимость соли  $C$  (моль/л). В соответствии с уравнением диссоциации соли



растворимость  $\text{AgCl}$  определяется выражением

$$C = \sqrt[n+m]{\frac{PP}{n^n m^m}} = \sqrt[2]{\frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Отсюда следует, что 1 л насыщенного раствора содержит  $1,33 \cdot 10^{-5}$  моль хлорида серебра.

Рассчитывают массу хлорида серебра в 1 л насыщенного раствора:  $M(\text{AgCl}) = 143,32 \text{ г/моль}$ . Тогда

$$m(\text{AgCl}) = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 143,32 \text{ г/моль} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

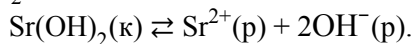
Рассчитывают объем воды, необходимый для растворения 1 г  $\text{AgCl}$ . По условию задачи объем раствора равен объему воды, следовательно,

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1 \text{ г}}{1,9 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}} = 526,3 \text{ л.}$$

*Ответ:* для растворения 1 г хлорида серебра потребуется 526,3 л воды.

**Пример 7.** Определите значение pH насыщенного раствора малорастворимого электролита  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ .  $PP(\text{Sr}(\text{OH})_2) = 3,2 \cdot 10^{-4}$ .

**Решение.** В насыщенном растворе малорастворимого электролита  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  устанавливается равновесие



При диссоциации 1 моль  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  в растворе образуются 1 моль ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и 2 моль  $\text{OH}^{-}$ -ионов, следовательно,  $n = 1$ ,  $m = 2$ .

Растворимость гидроксида стронция рассчитывают по формуле

$$C = \sqrt[n+m]{\frac{PP}{n^n m^m}} = \sqrt[3]{\frac{3,2 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 2^2}} = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

При диссоциации  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  образуется 2 моль гидроксид-ионов, следовательно,

$$[\text{OH}^{-}] = 2 \cdot C = 2 \cdot 4,3 \cdot 10^{-2} = 8,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Тогда  $\lg[\text{OH}^-] = -1,07$ ;  $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = 1,07$ .

$\text{pOH} + \text{pH} = 14$ , следовательно,  $\text{pH} = 14 - 1,07 = 12,93$ .

*Ответ:* в насыщенном растворе малорастворимого электролита  $\text{Sr}(\text{OH})_2$   $\text{pH} = 12,93$ .

**Пример 8.** К 500 мл раствора, содержащего 0,1 М комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , добавили 1,5 г хлорида натрия. Установите, выпадет ли осадок хлорида серебра в полученном растворе, если константа нестойкости  $K_n[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,75 \cdot 10^{-8}$ ;  $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$ .

**Решение.** Осадок  $\text{AgCl}$  выпадет при условии, если в растворе  $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) > \text{ПР}(\text{AgCl})$ .

Рассчитывают концентрацию хлорид-ионов  $C(\text{Cl}^-)$  в растворе.

Концентрация  $C$  (моль/л) хлорида натрия в растворе:

$$C(\text{NaCl}) = \frac{m}{M(\text{NaCl}) \cdot V} = \frac{1,5 \text{ г}}{58,44 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л}} = 0,05 \text{ моль/л.}$$

В соответствии с уравнением диссоциации сильного электролита

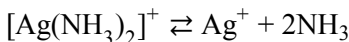
$$\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$$

концентрация  $C(\text{Cl}^-) = C(\text{NaCl}) = 0,05 \text{ моль/л.}$

Рассчитывают равновесную концентрацию ионов серебра, используя значение константы нестойкости комплекса:

$$K_n = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,75 \cdot 10^{-8}.$$

При полной диссоциации комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$



образуются  $[\text{Ag}^+] = x \text{ моль/л}$  и  $[\text{NH}_3] = 2x \text{ моль/л}$ . Концентрация комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0,1 - x$ . С учетом незначительной степени диссоциации комплекса принимают, что равновесная концентрация комплекса практически совпадает с исходной концентрацией. Следовательно,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0,1 \text{ моль/л}$ . Тогда



$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{x \cdot (2x)^2}{0,1} = 5,75 \cdot 10^{-8};$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{5,75 \cdot 10^{-9}}{4}} = \sqrt[3]{1,44 \cdot 10^{-9}} = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Рассчитывают произведение концентраций  $C(\text{Ag}^+)$  и  $C(\text{Cl}^-)$ :

$$C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) = 1,13 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05 = 5,65 \cdot 10^{-5}.$$

Поскольку  $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) > \text{ПР}(\text{AgCl})$ , то в полученном растворе выпадет осадок хлорида серебра.

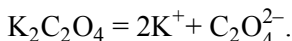
*Ответ:* осадок  $\text{AgCl}$  выпадет,  
поскольку  $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) > \text{ПР}(\text{AgCl})$ .

**Пример 9.** Вычислите, выпадет ли осадок при сливании равных объемов растворов, содержащих  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л комплекса  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л оксалата калия  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Константа нестойкости:  $K_{\text{н}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 1,26 \cdot 10^{-37}$ ;  $\text{ПР}(\text{FeC}_2\text{O}_4) = 5 \cdot 10^{-7}$ .

**Решение.** Осадок  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  выпадет при условии, если в растворе  $C(\text{Fe}^{2+}) \cdot C(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > \text{ПР}(\text{FeC}_2\text{O}_4)$ .

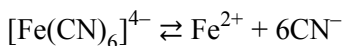
Рассчитывают концентрации  $C(\text{Fe}^{2+})$  и  $C(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ . При сливании растворов начальная концентрация каждого из растворов уменьшится в два раза. Следовательно,  $C[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 10^{-2}$  моль/л;  $C(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 10^{-2}$  моль/л.

Диссоциация сильного электролита  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  протекает в соответствии с уравнением



Отсюда  $C(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = C(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 10^{-2}$  моль/л.

Рассчитывают равновесную концентрацию ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . При полной диссоциации комплекса  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$



образуются  $[\text{Fe}^{2+}] = x$  моль/л и  $[\text{CN}^-] = 6x$  моль/л. Равновесная концентрация комплекса  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 0,01 - x$ . С учетом незначительной степени диссоциации комплекса принимают, что равновесная концентрация комплекса практически совпадает с исходной концентрацией. Следовательно,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 0,01$  моль/л. Константа нестойкости комплекса  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  равна  $1,26 \cdot 10^{-37}$ .

Тогда

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = \frac{x \cdot (6x)^6}{0,01} = 1,26 \cdot 10^{-37};$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \sqrt[7]{\frac{1,26 \cdot 10^{-39}}{46656}} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Рассчитывают произведение концентраций:

$$C(\text{Fe}^{2+}) \cdot C(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 6 \cdot 10^{-7} \cdot 0,01 = 6 \cdot 10^{-9}.$$

Поскольку  $C(\text{Fe}^{2+}) \cdot C(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) < \text{ПР}(\text{FeC}_2\text{O}_4)$ , то осадок  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  не выпадет.

*Ответ:* при сливании растворов осадок не выпадет, поскольку  $C(\text{Fe}^{2+}) \cdot C(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) < \text{ПР}(\text{FeC}_2\text{O}_4)$ .

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА К ГЛАВЕ 5

### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛАМ 5.1 – 5.2

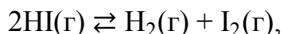
1. Сформулируйте определение понятия «химическое равновесие». Составьте выражение константы равновесия и приведите ее размерность для реакций, представленных в табл. 5.3.

Таблица 5.3

#### Варианты задания

Вариант	Уравнение реакции
1	2
1	$\text{C(графит)} + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{г})$
2	$\text{C(графит)} + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{г})$
3	$\text{C(графит)} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$
4	$2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{г})$
5	$\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{г})$
6	$\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г})$
7	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$
8	$\text{SO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) \rightleftharpoons 3\text{S}(\text{к}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
9	$2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
10	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{к}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г})$
11	$2\text{HCl}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$
12	$\text{NO}_2(\text{г}) + \text{SO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{г}) + \text{SO}_3(\text{г})$
13	$\text{N}_2\text{O}_3(\text{г}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{г}) + \text{NO}_2(\text{г})$
14	$\text{MgCO}_3(\text{к}) \rightleftharpoons \text{MgO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$
15	$4\text{NH}_3(\text{г}) + 5\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
16	$\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$
17	$2\text{NO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$
18	$4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г})$
19	$\text{Cl}_2(\text{г}) + \text{CO}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{г})$
20	$3\text{Fe}(\text{к}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + 4\text{H}_2(\text{г})$

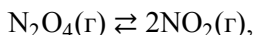
2. Составьте выражение константы равновесия и вычислите ее значение для реакции



если равновесные концентрации имеют следующие значения:  
[H<sub>2</sub>] = 18,14 моль/л; [I<sub>2</sub>] = 0,41 моль/л; [HI] = 19,38 моль/л.

*Ответ:*  $K_c = 0,02$ .

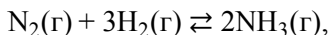
3. Составьте выражение константы равновесия и вычислите ее значение для реакции



если равновесные концентрации составляют: [N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] = 0,0014 моль/л; [NO<sub>2</sub>] = 0,0172 моль/л.

*Ответ:*  $K_c = 0,211$  моль/л.

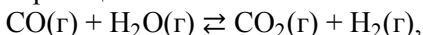
4. Вычислите начальную и равновесную концентрации азота в системе



если равновесные концентрации имеют следующие значения:  
[H<sub>2</sub>] = 0,3 моль/л; [NH<sub>3</sub>] = 0,09 моль/л и константа равновесия реакции  $K_c$  при 673 К составляет 0,1.

*Ответ:*  $C(\text{N}_2) = 3,045$  моль/л;  $[\text{N}_2] = 3,0$  моль/л.

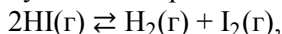
5. Вычислите константу равновесия и равновесные концентрации CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> для реакции



если равновесная концентрация [CO<sub>2</sub>] = 0,1 моль/л, а исходные концентрации оксида углерода (II) и паров воды равны 0,16 моль/л.

*Ответ:* [CO] = 0,06 моль/л; [H<sub>2</sub>O] = 0,06 моль/л;  
[H<sub>2</sub>] = 0,1 моль/л;  $K_c = 2,78$ .

6. Вычислите равновесную концентрацию йода в системе



если исходная концентрация йодида водорода равна 0,55 моль/л, а константа равновесия  $K_c = 0,11$ .

*Ответ:* [I<sub>2</sub>] = 0,137 моль/л.

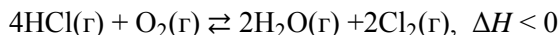
7. Сформулируйте принцип подвижного равновесия (принцип Ле Шателье). Используя принцип Ле Шателье, укажите стрелкой направление (прямое или обратное) смещения химического равновесия в системах: при повышении температуры; при понижении давления; при понижении температуры; при повышении давления (табл. 5.4).

Таблица 5.4

### Варианты задания

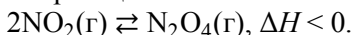
Вариант	Система
1	при повышении температуры $\text{NO}_2(\text{г}) + \text{SO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{г}) + \text{SO}_3(\text{г}), \Delta H < 0$
2	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{к}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}), \Delta H > 0$
3	при понижении температуры $4\text{NH}_3(\text{г}) + 5\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г}), \Delta H < 0$
4	$\text{N}_2\text{O}_3(\text{г}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{г}) + \text{NO}_2(\text{г}), \Delta H > 0$
5	при повышении давления $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$
6	$\text{N}_2\text{O}_3(\text{г}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{г}) + \text{NO}_2(\text{г})$
7	при понижении давления $\text{SO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) \rightleftharpoons 3\text{S}(\text{к}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
8	$2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$

8. Укажите стрелкой, в каком направлении сместится химическое равновесие системы



при повышении температуры. При каких условиях (повышение или понижение температуры) кислород более сильный окислитель, чем хлор?

9. В смеси  $\text{NO}_2$  (газ бурого цвета) и  $\text{N}_2\text{O}_4$  (бесцветный газ) протекает обратимая реакция



В каком направлении (прямом или обратном) сместится химическое равновесие при: а) повышении температуры; б) понижении температуры; в) увеличении давления? Как это отразится на изменении окраски смеси?

10. Оксид азота (III) при температуре ниже 0 °С диссоциирует согласно уравнению



Вычислите начальную концентрацию  $\text{N}_2\text{O}_3$  и константу равновесия, если равновесные концентрации составляют:  $[\text{NO}_2] = 0,3$  моль/л;  $[\text{N}_2\text{O}_3] = 0,03$  моль/л.

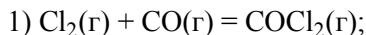
Ответ:  $C(\text{N}_2\text{O}_3) = 3$  моль/л;  $K_c = 0,33$ .

11. Определите константу равновесия при 25 и 1000 °С, принимая, что  $\Delta H^\circ_{\text{реакц}}$  и  $\Delta S^\circ_{\text{реакц}}$  не зависят от температуры протекания реакций
- 1)  $\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ ;
  - 2)  $2\text{CO}_2(\text{г}) = \text{O}_2(\text{г}) + 2\text{CO}(\text{г})$ .

Ответ: 1)  $K_{298} = 10^5$ ;  $K_{1273} = 0,32$ ;

2)  $K_{298} = 6,7 \cdot 10^{-91}$ ;  $K_{1273} = 6,3 \cdot 10^{-15}$ .

12. Рассчитайте константу равновесия при 25 и 800 °С, принимая, что  $\Delta H^\circ_{\text{реакц}}$  и  $\Delta S^\circ_{\text{реакц}}$  не зависят от температуры протекания реакций:



Ответ: 1)  $K_{298} = 1,3 \cdot 10^{12}$ ;  $K_{1073} = 1,6 \cdot 10^{-2}$ ;

2)  $K_{298} = 5,1$ ;  $K_{1073} = 2,2 \cdot 10^5$ .

### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛУ 5.3

1. По данным табл. П13 сделайте вывод, какая из приведенных в ней кислот самая сильная из кислородсодержащих и бескислородных кислот.
2. Составьте уравнения ступенчатой диссоциации приведенных кислот и выражения констант диссоциации для каждой степени (табл. 5.5).

### Варианты задания

Вариант	Электролит	Вариант	Электролит	Вариант	Электролит
1	H <sub>2</sub> S	6	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	11	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
2	H <sub>2</sub> Se	7	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	12	H <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>
3	H <sub>2</sub> Te	8	H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	13	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>
4	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	9	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	14	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>
5	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	10	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> S	15	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

- Используя варианты задания 2 и данные табл. П13, расположите кислородсодержащие кислоты в ряду по мере возрастания их силы. Определите, какая из кислот самая сильная.
- Напишите в виде ЭО<sub>m</sub>(ОН)<sub>n</sub> формулы кислородсодержащих кислот элементов 3-го периода в высшей степени окисления. Как изменяется сила кислот в ряду *p*-элементов 3-го периода?
- По степени окисления серы определите какая кислота сильнее – серная или сернистая? В обоснование ответа приведите значения константы диссоциации кислот по первой ступени.
- Согласно значениям констант диссоциации (см. табл. П13) расположите приведенные кислоты (HBr, HI, HF, HCl) в ряд по мере возрастания их силы.
- Приведите уравнения, отражающие взаимосвязь [H<sup>+</sup>] и pH; [H<sup>+</sup>], [OH<sup>-</sup>] и K<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; pH, pOH и -lg K<sub>H<sub>2</sub>O</sub>.
- Вычислите концентрацию (моль/л) ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>, если значение pH раствора равно 5,5.

Ответ: [H<sup>+</sup>] = 3,16 · 10<sup>-6</sup> моль/л;  
[OH<sup>-</sup>] = 3,16 · 10<sup>-9</sup> моль/л.

9. Вычислите концентрацию ионов  $[H^+]$  и pH раствора, если концентрация ионов  $[OH^-]$ : 1)  $2 \cdot 10^{-8}$  моль/л; 2)  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/л; 3)  $10^{-10}$  моль/л; 4)  $10^{-13}$  моль/л. Определите характер среды каждого раствора. Ответ обоснуйте.

*Ответ:* 1)  $[H^+] = 5 \cdot 10^{-7}$  моль/л, pH = 6,3; 2) pH = 9,48,  $[H^+] = 3,3 \cdot 10^{-10}$  моль/л; 3)  $[H^+] = 10^{-4}$  моль/л, pH = 4; 4)  $[H^+] = 10^{-1}$  моль/л, pH = 1.

10. Вычислите pH раствора, в котором концентрация ионов  $[H^+]$ : 1)  $7 \cdot 10^{-7}$  моль/л; 2)  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 3)  $5 \cdot 10^{-10}$  моль/л; 4)  $7 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Определите характер среды каждого раствора. Ответ обоснуйте.

*Ответ:* 1) pH = 6,15, среда слабокислая; 2) pH = 1,7, среда кислая; 3) pH = 9,3, среда щелочная; 4) pH = 4,15, среда кислая.

11. Ионное произведение воды  $K_{H_2O}$ : 1)  $0,69 \cdot 10^{-14}$  при 20 °C; 2)  $25,1 \cdot 10^{-14}$  при 80 °C. Определите значение pH нейтрального раствора при 20 и 80 °C. Как изменится pH нейтрального раствора с увеличением температуры?

*Ответ:* 1) pH = 7,08; 2) pH = 6,3.

12. Определите pH раствора сильного электролита, содержащего  $10^{-3}$  моль/л HCl.

*Ответ:* pH = 3.

13. Определите pH раствора сильного электролита, содержащего  $10^{-3}$  моль/л гидроксида натрия.

*Ответ:* pH = 11.

14. Определите pH раствора, содержащего  $10^{-2}$  моль/л уксусной кислоты ( $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$ ). Как изменится значение pH раствора (уменьшится, увеличится) при добавлении в раствор ацетата натрия? Ответ обоснуйте.

*Ответ:* pH = 3,38; значение pH раствора увеличится.

15. Определите pH водного раствора, содержащего  $10^{-1}$  моль/л аммиака ( $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ). Как изменится значение pH раствора (уменьшится, увеличится) при добавлении хлорида аммония к раствору аммиака? Ответ обоснуйте.

*Ответ:* pH = 11,12; значение pH раствора уменьшится.



### ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 5.4

1. Вычислите произведение растворимости ПР сульфида кадмия, если его насыщенный раствор при 20 °С содержит  $8,67 \cdot 10^{-14}$  г CdS в 100 г воды.

*Ответ:*  $\text{ПР}(\text{CdS}) = 3,6 \cdot 10^{-29}$ .

2. Вычислите растворимость  $\text{MgCO}_3$  в граммах в 100 г воды, если  $\text{ПР}(\text{MgCO}_3) = 7,9 \cdot 10^{-6}$ .

*Ответ:* 0,0237 г  $\text{MgCO}_3$  в 100 г воды.

3. Вычислите концентрацию ионов  $\text{Ag}^+$  (моль/л) в насыщенных растворах: 1)  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ; 2)  $\text{AgIO}_3$ .  $\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 8,2 \cdot 10^{-12}$ ,  $\text{ПР}(\text{AgIO}_3) = 3,0 \cdot 10^{-8}$ .

*Ответ:* 1)  $[\text{Ag}^+] = 2,54 \cdot 10^{-4}$  моль/л;

2)  $[\text{Ag}^+] = 1,73 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

4. Рассчитайте объем воды, который потребуется для растворения 0,5 г галогенида свинца:

1)  $\text{PbCl}_2$ ;  $\text{ПР}(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ;

2)  $\text{PbI}_2$ ;  $\text{ПР}(\text{PbI}_2) = 1,1 \cdot 10^{-9}$ .

*Ответ:* 1) 0,113 л; 2) 1,667 л.

5. Определите значение pH насыщенных растворов малорастворимых электролитов:

1)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ;  $\text{ПР}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 8,0 \cdot 10^{-16}$ ;

2)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;  $\text{ПР}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 6,3 \cdot 10^{-38}$ .

Какой из насыщенных растворов –  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  или  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , – имеет более щелочную среду?

*Ответ:* 1) pH = 9,1; 2) pH = 4,8.

6. Вычислите, выпадет ли осадок при сливании равных объемов растворов, содержащих:

1)  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  и 2 моль/л NaCl;

2)  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  и  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{NaCl}$ ;

3)  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  и  $2 \cdot 10^{-6}$  моль/л  $\text{NaCl}$ .

$K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,75 \cdot 10^{-8}$ ;  $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$ . Влияет ли концентрация хлорида натрия на выпадение осадка?

*Ответ:* осадок выпадет независимо от концентрации  $\text{NaCl}$ , поскольку  $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) > \text{ПР}(\text{AgCl})$ .

7. Вычислите, выпадет ли осадок при сливании равных объемов растворов, содержащих:

1)  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  и 2 моль/л  $\text{KBrO}_3$ ;

2)  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  и  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{KBrO}_3$ .

$K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,75 \cdot 10^{-8}$ ;  $\text{ПР}(\text{AgBrO}_3) = 5,5 \cdot 10^{-5}$ . Влияет ли концентрация  $\text{KBrO}_3$  на выпадение осадка?

*Ответ:* 1)  $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{BrO}_3^-) > \text{ПР}(\text{AgBrO}_3)$ , осадок выпадает;

2)  $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{BrO}_3^-) < \text{ПР}(\text{AgBrO}_3)$ , осадок не выпадет.

Выпадение осадка зависит от концентрации  $\text{KBrO}_3$  в растворе.

8. Вычислите, выпадет ли осадок при сливании равных объемов растворов, содержащих:

1)  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  и 2 моль/л  $\text{KClO}_3$ ;

2)  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  и  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{KClO}_3$ .

$K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,75 \cdot 10^{-8}$ ;  $\text{ПР}(\text{AgClO}_3) = 5,0 \cdot 10^{-2}$ . Влияет ли концентрация  $\text{KClO}_3$  на выпадение осадка? Какая концентрация  $\text{KClO}_3$  необходима для выпадения осадка в растворе?

*Ответ:* при заданных концентрациях  $\text{KClO}_3$  осадок в растворах не выпадет, поскольку: 1)  $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{ClO}_3^-) < \text{ПР}(\text{AgClO}_3)$ ;

2)  $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{ClO}_3^-) < \text{ПР}(\text{AgClO}_3)$ . Выпадение осадка возможно при  $C(\text{KClO}_3) > 100$  моль/л.

## Г л а в а 6

### РЕАКЦИИ БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

#### Важнейшие понятия

✓ Реакции ионного обмена. Молекулярная и ионно-молекулярная формы уравнения реакции. Полное и сокращенное ионно-молекулярное уравнение. Реагенты, продукты реакции. Слабый, малодиссоциированный электролит.

✓ Гидролиз ионных соединений (солей). Поляризующее воздействие катиона и аниона на молекулы воды. Степень гидролиза, константа гидролиза. Гидролиз ковалентных соединений. Необратимый гидролиз. Смещение равновесия гидролиза. Обратимый гидролиз.

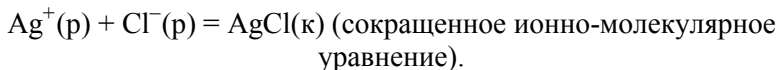
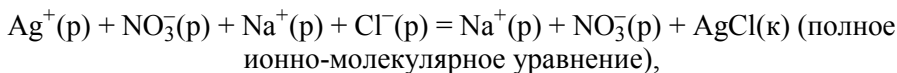
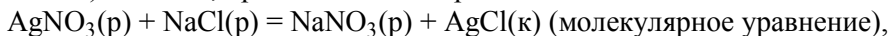
#### 6.1. РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА

Химические реакции условно разделяют на реакции с изменением и без изменения степени окисления элементов. Реакции без изменения степени окисления преимущественно протекают в газовых и жидких растворах с участием ионов.

В водном растворе вещества (электролиты) диссоциируют на ионы. Реакции между ионами называют *ионными реакциями*. Ионные реакции протекают в прямом направлении при условии образования газа, осадка или слабого (малодиссоциированного) электролита. Обязательным условием протекания реакции ионного обмена является  $\Delta G < 0$ . Реакции ионного обмена отражают двумя формами химических уравнений – молекулярной и ионно-молекулярной (полной и сокращенной). Сильные электролиты (соли, сильные кислоты, сильные основания) записывают в ионно-молекулярных уравнениях в виде ионов, на которые они диссоциируют. Нерастворимые в воде вещества, растворимые, но слабые электролиты, неэлектролиты (оксиды, газообразные вещества) включают в уравнения реакций в виде молекул. Агрегатные состояния веществ указывают рядом с их формулами в скобках: *твёрдое* (т) или *кристаллическое* (к), *жидкое* (ж), *газообразное* (г). При указании растворенного вещества используют запись (р), например NaCl(р).

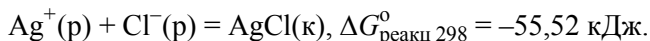
Примеры, демонстрирующие условия протекания ионных реакций:

1) Реакции, протекающие с образованием *осадка*:



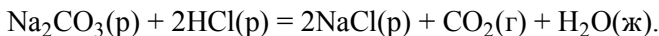
Сокращенное ионно-молекулярное уравнение отражает сущность химической реакции, заключающейся во взаимодействии ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  и образовании нерастворимого вещества  $\text{AgCl}$ .

Для термодинамического обоснования протекания реакции рассчитывают стандартную энергию Гиббса химической реакции, используя стандартные энергии Гиббса образования ( $\Delta G_{\text{обр } 298}^0$ ) ионов  $\text{Ag}^+(\text{p})$ ,  $\text{Cl}^-(\text{p})$  и вещества  $\text{AgCl}(\text{к})$ :

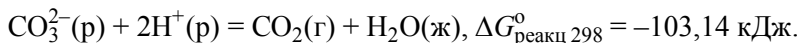


Значение  $\Delta G_{\text{реакц}}^0 < 0$  свидетельствует о смещении химического равновесия в сторону образования хлорида серебра.

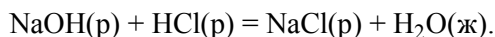
2) Реакции, протекающие с образованием *газообразного вещества*:



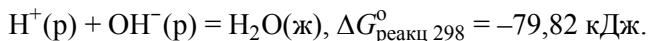
Сокращенное ионно-молекулярное уравнение отражает сущность химической реакции и имеет вид



3) Реакции, протекающие с образованием *слабого (малодиссоциированного) электролита*, например реакция нейтрализации



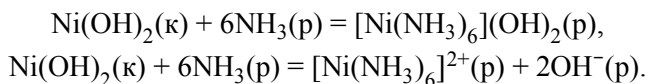
Сущность реакции нейтрализации отражается сокращенным ионно-молекулярным уравнением между ионами водорода и гидроксид-ионами:



Из рассчитанного значения стандартной энергии Гиббса реакции  $\Delta G_{\text{реакц}}^{\circ} < 0$  следует, что химическое равновесие смещено в прямом направлении.

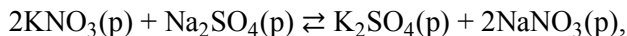
Реакции нейтрализации между сильными основаниями и кислотами протекают аналогично рассмотренному процессу. При этом значение стандартной энергии Гиббса для реакций такого типа одинаково.

Реакции комплексообразования также относят к реакциям образования малодиссоциированных электролитов, например

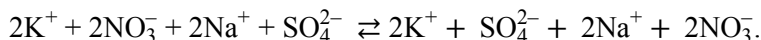


Продуктом взаимодействия гидроксида никеля (II) и раствора аммиака является малодиссоциированный комплексный ион  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Константа устойчивости комплекса  $K_{\text{уст}} = 1,02 \cdot 10^8$ . Таким образом, в данном процессе выполняется условие практически необратимости его протекания, а именно образование устойчивого малодиссоциированного комплексного иона.

4) *Реакция ионного обмена не протекает*, если при смешивании водных растворов веществ не образуется газ, осадок или слабый (малодиссоциированный) электролит. К примеру, при смешивании полностью диссоциированных на ионы двух солей  $\text{KNO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  образуются растворимые продукты реакции, что отражается как молекулярным уравнением



так и полным ионным уравнением



Левая и правая части уравнения содержат одни и те же ионы, что свидетельствует о невозможности протекания реакции ионного обмена в растворе солей  $\text{KNO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

## 6.2. ГИДРОЛИЗ

*Гидролизом* называют реакцию обменного разложения между веществом и водой (греческое «гидро» – вода, «лизис» – разложение). Гидролиз приводит к смещению равновесия диссоциации воды, в результате чего в растворе возникает кислая, щелочная или почти нейтральная среда.

### 6.2.1. ГИДРОЛИЗ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ (СОЛЕЙ)

Под *гидролизом соли* понимают взаимодействие ионов соли с водой, в результате которого образуются малодиссоциированные или малорастворимые соединения. Результат гидролиза соли зависит от природы составляющих ее катионов и анионов. Гидролиз соли вызывают те ионы, которые способны оказывать *поляризующее действие* на молекулы воды, входящие в гидратную оболочку иона. Поляризующее действие зависит от заряда и радиуса иона. Чем больше заряд и меньше радиус, тем значительнее поляризующее действие иона. При поляризации молекул воды многозарядными ионами происходит деформация молекул, а именно отрыв ионами от молекул воды протона  $\text{H}^+$  или гидроксид-иона  $\text{OH}^-$ . Электростатическое взаимодействие  $\text{H}^+$  с анионом соли,  $\text{OH}^-$  – с катионом соли приводит к превращению ионов соли в малодиссоциированные частицы. При этом в результате деформации молекул воды в растворе появляется избыток соответственно ионов  $\text{OH}^-$ , которые придают раствору щелочной характер ( $\text{pH} > 7$ ), или избыток ионов  $\text{H}^+$ , придающих раствору кислый характер ( $\text{pH} < 7$ ).

Классификация ионов по их способности к гидролизу приведена в табл. 6.1. Из данных, представленных в таблице, следует:

1. Гидролиз вызывают многозарядные катионы слабых оснований, поляризующие молекулы воды; однозарядные слабополяризующие катионы сильных оснований гидролиз не вызывают. Так, среднеполяризующие катионы  $Zn^{2+}$  слабого основания  $Zn(OH)_2$  вступают в гидролитическое взаимодействие с водой. Однозарядные слабополяризующие катионы  $Na^+$  сильного основания  $NaOH$  гидролиз не вызывают.

2. К анионам, вызывающим гидролиз, относятся многозарядные кислотные остатки слабых кислот, которые оказывают поляризующее действие на молекулы воды. Однозарядные слабополяризующие кислотные остатки сильных кислот гидролиз не вызывают. Так, среднеполяризующий карбонат-ион  $CO_3^{2-}$  (кислотный остаток слабой угольной кислоты  $H_2CO_3$ ) способен вызвать гидролиз, тогда как слабополяризующий однозарядный хлорид-ион  $Cl^-$  (кислотный остаток сильной хлороводородной кислоты  $HCl$ ) гидролиз не вызывает.

Таблица 6.1

**Классификация ионов по их способности к гидролизу**

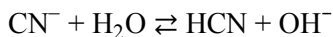
Среднеполяризующие ионы, вызывающие гидролиз		Слабополяризующие ионы, не вызывающие гидролиза	
Катионы слабых оснований	Анионы слабых кислот	Катионы сильных оснований	Анионы сильных кислот
1. Катионы <i>s</i> -элементов II группы: $Be^{2+}$ , $Mg^{2+}$	Однозарядные: $F^-$ , $NO_2^-$ , $CN^-$ , $ClO^-$ , $CH_3COO^-$	Катионы щелочных металлов: $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Rb^+$ , $Cs^+$	Однозарядные: $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$ , $NO_3^-$ , $SCN^-$ , $ClO_3^-$ , $ClO_4^-$
Двух- и трехзарядные катионы <i>p</i> - и <i>d</i> -элементов	Двухзарядные: $S^{2-}$ , $Se^{2-}$ , $Te^{2-}$ , $SO_3^{2-}$ , $SeO_3^{2-}$ , $TeO_3^{2-}$ , $CO_3^{2-}$ , $SiO_3^{2-}$	Катионы щелочно-земельных металлов: $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Ba^{2+}$	Двухзарядные: $SO_4^{2-}$
$NH_4^+$	Трехзарядные: $PO_4^{3-}$ , $AsO_4^{3-}$	—	—

Глубину протекания гидролиза соли (по катиону или аниону) показывает *степень гидролиза*  $\beta$ , представляющая собой отношение концентрации гидролизованной соли  $C_{\text{гидр}}$  к исходной концентрации  $C$  растворенной соли:

$$\beta = \frac{C_{\text{гидр}}}{C} \text{ (в долях).}$$

Степень гидролиза, как правило, невелика. Причина низкой степени гидролиза в том, что вода как участник гидролиза является малодиссоциированным веществом. Это смещает равновесие гидролиза в сторону исходных веществ. Так, в 0,1 М растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при 25 °С степень гидролиза составляет примерно  $10^{-4}$ , т. е. в растворе гидролизован лишь один из 10000 катионов  $\text{NH}_4^+$ .

Количественной характеристикой гидролиза служит и *константа гидролиза*  $K_{\text{гидр}}$ . К примеру, обратимый процесс взаимодействия среднеполяризирующего цианид-иона с водой



характеризуется константой равновесия

$$K_c = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Концентрация воды  $[\text{H}_2\text{O}]$  в разбавленных растворах – величина постоянная, поэтому ее объединяют в левой части уравнения с константой  $K_c$ :

$$K_c [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}.$$

Произведение  $K_c [\text{H}_2\text{O}]$  представляет собой новую постоянную величину и называется *константой гидролиза*  $K_{\text{гидр}}$ . Выражение константы гидролиза по аниону приобретает вид

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}.$$

Из ионного произведения воды

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (при 25 °С)}$$



следует, что концентрация гидроксид-ионов  $[\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+]$ . Подставив  $[\text{OH}^-]$  в выражение константы гидролиза, получают

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HCN}]K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{CN}^-][\text{H}^+]}.$$

С учетом выражения константы диссоциации циановодородной кислоты  $K_a$

$$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-, K_a = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCN}]}$$

составляют уравнение для расчета константы гидролиза по аниону:

$$K_{\text{гидр}}(\text{по аниону}) = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a}.$$

Уравнение для расчета константы гидролиза по катиону имеет аналогичный вид с той лишь разницей, что включает значение константы диссоциации соответствующего основания  $K_b$ :

$$K_{\text{гидр}}(\text{по катиону}) = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b}.$$

Константа гидролиза по катиону (или аниону) тем больше, чем меньше константа диссоциации основания  $K_b$  (или кислоты  $K_a$ ).

При одновременном гидролизе соли по катиону и аниону константу гидролиза рассчитывают по формуле

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a \cdot K_b}.$$

Многозарядные катионы и анионы подвергаются гидролизу по стадиям (ступенчато). В случае трехзарядного катиона или аниона константу гидролиза соли (по катиону или аниону) рассчитывают, используя следующие уравнения:

– I ступень гидролиза

$$K_{\text{гидр1}} (\text{по катиону}) = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{b3}}}, K_{\text{гидр1}} (\text{по аниону}) = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{a3}}};$$

– II ступень гидролиза

$$K_{\text{гидр2}} (\text{по катиону}) = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{b2}}}, K_{\text{гидр2}} (\text{по аниону}) = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{a2}}};$$

– III ступень гидролиза

$$K_{\text{гидр3}} (\text{по катиону}) = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{b1}}}, K_{\text{гидр3}} (\text{по аниону}) = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{a1}}},$$

где  $K_{\text{b1}}$ ,  $K_{\text{b2}}$ ,  $K_{\text{b3}}$  и  $K_{\text{a1}}$ ,  $K_{\text{a2}}$ ,  $K_{\text{a3}}$  – ступенчатые константы диссоциации соответственно основания и кислоты. Поскольку  $K_{\text{b3}} < K_{\text{b2}} < K_{\text{b1}}$  и  $K_{\text{a3}} < K_{\text{a2}} < K_{\text{a1}}$ , то константа гидролиза по первой ступени значительно выше константы гидролиза по последней ступени, поэтому последней ступенью гидролиза пренебрегают.

Величина константы гидролиза так же, как и величина константы равновесия любой реакции, не зависит от концентрации растворенного вещества, но зависит от температуры.

Константа гидролиза соли  $K_{\text{гидр}}$  связана со степенью гидролиза  $\beta$  следующим уравнением:

$$K_{\text{гидр}} = C_{\text{соли}} \beta^2.$$

Отсюда

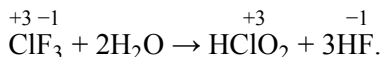
$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C_{\text{соли}}}}.$$

Из уравнения следует, что при понижении концентрации соли, т. е. при разбавлении раствора, степень гидролиза возрастает.

*Примечание.* Гидролиз – сложный химический процесс, в котором первая ступень гидролиза в зависимости от условий (концентрация, температура) сопровождается реакцией полимеризации с образованием многоядерных комплексов, например  $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ ,  $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2]^{4+}$ ,  $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$ ,  $[\text{Be}_3(\text{OH})_4]^{2+}$  и т. д.

### 6.2.2. ГИДРОЛИЗ КОВАЛЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ковалентные соединения состоят из атомов неметаллов, объединенных ковалентной связью. В водном растворе они практически не распадаются на ионы и во многих случаях подвергаются *необратимому гидролизу* с образованием кислот. Так, гидролиз фторида хлора (III) приводит к образованию хлористой и фтороводородной кислот:



В результате образования двух кислот в растворе создается кислая среда.

### 6.2.3. СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ГИДРОЛИЗА

*Обратимому гидролизу* подвергаются соли слабых оснований и сильных кислот, а также соли сильных оснований и слабых кислот. *Смещение равновесия гидролиза* подобных солей возможно при следующих воздействиях на их растворы:

1) Степень гидролиза возрастает с разбавлением раствора (с уменьшением концентрации соли или с увеличением концентрации воды), что следует из представленной ранее зависимости

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{c_{\text{соли}}}}.$$

Например, уменьшение концентрации раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  от 0,1 до 0,001 моль/л при 25 °С приводит к увеличению степени гидролиза от 0,029 до 0,34 (2,9 % – 34 %).

2) Степень гидролиза возрастает с повышением температуры раствора, что связано с эндотермическим процессом диссоциации воды. Повышение температуры приводит к увеличению константы диссоциации воды и ионного произведения воды  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  (табл. 4.2) и, следовательно, к увеличению константы гидролиза. С ростом

константы гидролиза увеличивается степень гидролиза. Например, степень гидролиза 0,01 М раствора  $\text{CrCl}_3$  при 25, 50 и 100 °С составляет соответственно 0,094 (9,4 %), 0,17 (17%) и 0,4 ( 40 %).

Таблица 6.2

**Ионное произведение воды  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  при различной температуре**

$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{14}$
0	0,1139	22	0,802	45	4,018
5	0,1846	23	0,868	50	5,474
10	0,2920	24	0,948	55	7,297
15	0,4505	25	1,008	60	9,614
18	0,5702	30	1,469	100	59,0
20	0,6809	35	2,089	—	—
21	0,742	40	2,919	—	—

3) В соответствии с принципом Ле Шателье степень гидролиза возрастает при добавлении в раствор разноименных ионов: а) при добавлении гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  в кислый раствор соли ( $\text{pH} < 7$ ); б) при добавлении ионов водорода  $\text{H}^+$  в щелочной раствор соли ( $\text{pH} > 7$ ).

4) В соответствии с принципом Ле Шателье степень гидролиза уменьшается при добавлении в раствор одноименных ионов: а) при добавлении гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  в щелочной раствор соли; б) при добавлении ионов водорода  $\text{H}^+$  в кислый раствор соли.

## ПРАКТИКА К ГЛАВЕ 6

### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ К РАЗДЕЛУ 6.2

#### ГИДРОЛИЗ

**Пример 1.** Покажите отсутствие гидролиза в растворе  $\text{NaNO}_3$ . Подтвердите ответ характеристикой среды раствора и значением pH.

**Решение.** Соль  $\text{NaNO}_3$ , образованная сильным основанием  $\text{NaOH}$  и сильной кислотой  $\text{HNO}_3$ , содержит в своем составе однозарядные слабополяризующие катион и анион. Составляют уравнения электролитической диссоциации соли и взаимодействия образующихся ионов с водой.

Электролитическая диссоциация соли  $\text{NaNO}_3$  на ионы протекает полностью:



Взаимодействие ионов с водой:  $\text{Na}^+$  – слабополяризующий катион сильного основания и  $\text{NO}_3^-$  – слабополяризующий анион сильной кислоты слабо воздействуют на молекулы воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и не вызывают гидролиза:

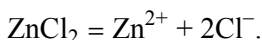


Соль сильного основания и сильной кислоты гидролизу не подвергается. Изменение среды раствора практически не происходит ( $\text{pH} \approx 7$ ).

**Пример 2.** Составьте уравнения гидролиза хлорида цинка ( $\text{II}$ )  $\text{ZnCl}_2$  в ионно-молекулярной и молекулярной форме. Определите характер среды и значение pH (больше или меньше 7) в растворе соли.

**Решение.** Соль  $\text{ZnCl}_2$ , образованная слабым основанием  $\text{Zn(OH)}_2$  и сильной кислотой  $\text{HCl}$ , содержит в своем составе многозарядный среднеполяризующий катион и однозарядный слабополяризующий анион.

Электролитическая диссоциация соли  $\text{ZnCl}_2$ :



Взаимодействие ионов с водой:  $\text{Zn}^{2+}$  – среднеполяризующий катион слабого основания вызывает гидролиз,  $\text{Cl}^-$  – слабополяризующий анион сильной кислоты не вызывает гидролиза:

I ступень гидролиза:



Гидролиз соли:

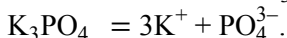


Вторая ступень гидролиза практически не протекает, так как  $K_{\text{гидр}2} \ll K_{\text{гидр}1}$ . При гидролизе соли слабого основания и сильной кислоты в растворе накапливаются катионы водорода  $\text{H}^+$ , т. е. создается кислая среда,  $\text{pH} < 7$ .

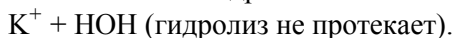
**Пример 3.** Составьте уравнения гидролиза фосфата (V) калия  $\text{K}_3\text{PO}_4$  в ионно-молекулярной и молекулярной форме. Определите характер среды и значение pH (больше или меньше 7) в растворе соли.

**Решение.** Соль  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , образованная сильным основанием KOH и слабой кислотой  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , содержит в своем составе слабополяризующий катион и многозарядный среднеполяризующий анион.

Электrolитическая диссоциация соли  $\text{K}_3\text{PO}_4$ :

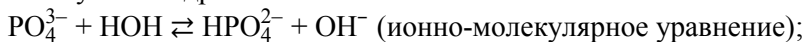


Взаимодействие ионов с водой:  $\text{K}^+$  – слабополяризующий катион сильного основания не вызывает гидролиза:

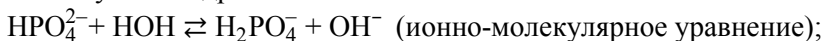


$\text{PO}_4^{3-}$  – среднеполяризующий анион слабой кислоты вызывает гидролиз по нескольким ступеням:

I ступень гидролиза:



II ступень гидролиза:



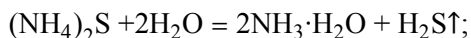
III ступень гидролиза практически не протекает, так как  $K_{\text{гидр3}} \ll K_{\text{гидр1}}$ .

При гидролизе соли сильного основания и слабой кислоты в растворе накапливаются гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ , т. е. создается щелочная среда,  $\text{pH} > 7$ .

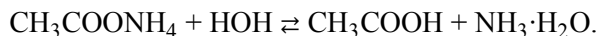
**Пример 4.** Составьте уравнения гидролиза ацетата аммония  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , сульфида аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , сульфида алюминия  $\text{Al}_2\text{S}_3$ . Выскажите предположение о полноте протекания гидролиза, характере среды и значении  $\text{pH}$ .

**Решение.** Соли  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$  образованы катионами слабых оснований и анионами слабых кислот. При взаимодействии ионов соли с водой гидролиз одновременно протекает по катиону и аниону. В подобном случае степень гидролиза зависит от продуктов реакции гидролиза.

Гидролиз протекает *необратимо* в том случае, когда в результате гидролиза образуется нерастворимое или газообразное вещество. Так, соли  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$  подвергаются практически полному гидролизу, и этот процесс необратим. Например, степень гидролиза соли  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  составляет 0,99:



Гидролиз протекает *обратимо* в том случае, если в результате гидролиза не образуется нерастворимое или газообразное вещество. Например, гидролиз соли  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  протекает обратимо, и степень ее гидролиза  $\beta = 0,5$ :



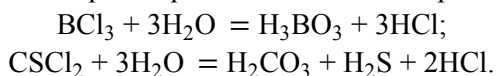
Характер среды растворов подобных солей зависит от силы образующихся в результате гидролиза кислоты и основания. При этом значения  $\text{pH}$  растворов могут быть больше 7, меньше 7 или близкими к 7. Для определения характера среды раствора сравнивают значения констант ионизации кислоты и основания:

- 1) при  $K_a > K_b$  среда раствора слабокислая;
- 2) при  $K_a < K_b$  среда раствора слабощелочная;
- 3) при  $K_a \approx K_b$  среда раствора близка к нейтральной.

Например, продуктами гидролиза соли  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  являются слабые электролиты:  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , имеющий значение  $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$ , и  $\text{H}_2\text{S}$  со значением  $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 1,0 \cdot 10^{-7}$ . Водный раствор кислоты  $\text{H}_2\text{S}$  – более слабый электролит, чем водный раствор аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , поэтому среда раствора – слабощелочная.

**Пример 5.** Составьте уравнения гидролиза трихлорида бора  $\text{BCl}_3$  и сульфидодихлорида углерода (IV)  $\text{CSCl}_2$ . Дайте характеристику среды раствора соединений.

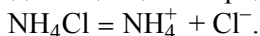
**Решение.** Соединения  $\text{BCl}_3$  и  $\text{CSCl}_2$  состоят из атомов неметаллов, объединенных ковалентной связью. Ковалентное соединение, не распадаясь в растворе на ионы и не изменяя степени окисления элементов, подвергается полному и необратимому гидролизу с образованием двух или трех кислот в зависимости от состава соединения. Отсюда в растворе создается кислая среда:



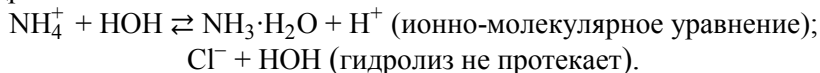
**Пример 6.** Составьте уравнения гидролиза хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в ионно-молекулярной и молекулярной форме и выражение константы гидролиза этой соли.

**Решение.** Соль  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , образованная слабым основанием  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и сильной кислотой  $\text{HCl}$ , содержит в своем составе среднеполяризующий катион и слабополяризующий анион.

Электролитическая диссоциация хлорида аммония:



Взаимодействие ионов с водой:  $\text{NH}_4^+$  – среднеполяризующий катион вызывает гидролиз,  $\text{Cl}^-$  – слабополяризующийся анион не вызывает гидролиза:



Гидролиз соли:



Выражение константы гидролиза хлорида аммония сводится к выражению константы гидролиза по катиону  $\text{NH}_4^+$ :

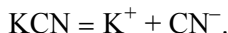


$$K_{\text{гидр}}(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

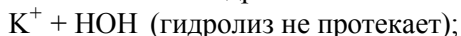
**Пример 7.** Составьте уравнения гидролиза цианида калия KCN в ионно-молекулярной и молекулярной форме и выражение константы гидролиза этой соли.

**Решение.** Соль KCN, образованная сильным основанием KOH и слабой кислотой HCN, содержит в своем составе слабополяризуемый катион и среднеполяризуемый анион.

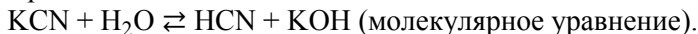
Электролитическая диссоциация цианида калия:



Взаимодействие ионов с водой:  $\text{K}^+$  – слабополяризуемый катион сильного основания не вызывает гидролиза,  $\text{CN}^-$  – среднеполяризуемый анион слабой кислоты вызывает гидролиз:



Гидролиз соли:



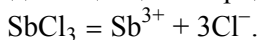
Выражение константы гидролиза цианида калия сводится к выражению константы гидролиза по аниону  $\text{CN}^-$ :

$$K_{\text{гидр}}(\text{CN}^-) = \frac{[\text{HCN}] [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

**Пример 8.** Составьте уравнения гидролиза хлорида сурьмы (III) при условии постепенного его разбавления до выпадения белого осадка оксохлорида сурьмы (III).

**Решение.** Соль  $\text{SbCl}_3$ , образованная слабым основанием  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  и сильной кислотой  $\text{HCl}$ , содержит в своем составе среднеполяризуемый катион и слабополяризуемый анион.

Электролитическая диссоциация хлорида сурьмы (III):

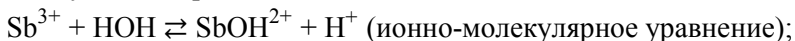


Взаимодействие ионов с водой:  $\text{Cl}^-$  – однозарядный анион сильной кислоты не вызывает гидролиза:

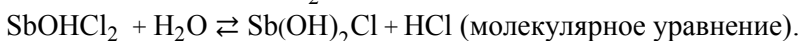
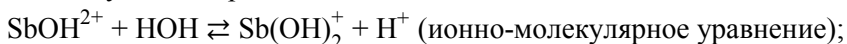


$\text{Sb}^{3+}$  – многозарядный катион слабого основания вызывает гидролиз по нескольким ступеням:

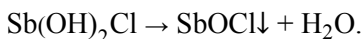
I ступень гидролиза:



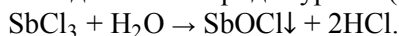
II ступень гидролиза:



Образование нерастворимого оксохлорида сурьмы (III) вследствие отщепления воды:

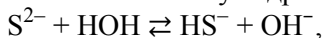


Таким образом, при разбавлении раствора хлорида сурьмы (III) гидролиз соли протекает по двум ступеням с дальнейшим отщеплением воды и образованием осадка оксохлорида сурьмы (III):



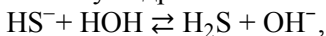
**Пример 9.** Рассчитайте константу гидролиза, вызываемого сульфид-анионом  $\text{S}^{2-}$ , по первой и второй ступеням. Какая ступень гидролиза практически не протекает? Значения констант диссоциации сероводородной кислоты  $K_{a1}$  и  $K_{a2}$  приведены в табл. П13.

**Решение.** Рассчитывают константу гидролиза по первой ступени:



$$K_{\text{гидр1}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-13}} = 4 \cdot 10^{-2}.$$

Рассчитывают константу гидролиза по второй ступени:

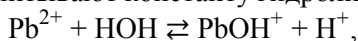


$$K_{\text{гидр}2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{a1}}} = \frac{10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-7}} = 1 \cdot 10^{-7}.$$

Значение  $K_{\text{гидр}2} \ll K_{\text{гидр}1}$ , следовательно, вторая ступень гидролиза практически не протекает.

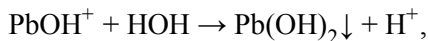
**Пример 10.** Рассчитайте константу гидролиза, вызываемого катионом свинца  $\text{Pb}^{2+}$ , по первой и второй ступеням. Какая ступень гидролиза практически не протекает? Значения констант диссоциации гидроксида свинца  $K_{\text{b1}}$  и  $K_{\text{b2}}$  приведены в табл. П14.

**Решение.** Рассчитывают константу гидролиза по первой ступени:



$$K_{\text{гидр}1} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{b2}}} = \frac{10^{-14}}{3,0 \cdot 10^{-8}} = 3,3 \cdot 10^{-7}.$$

Рассчитывают константу гидролиза по второй ступени:

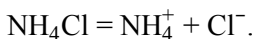


$$K_{\text{гидр}2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{b1}}} = \frac{10^{-14}}{9,55 \cdot 10^{-4}} = 1 \cdot 10^{-11}.$$

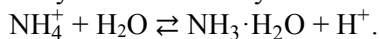
Значение  $K_{\text{гидр}2} \ll K_{\text{гидр}1}$ , следовательно, вторая ступень гидролиза практически не протекает.

**Пример 11.** Рассчитайте константу гидролиза  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в 0,2 М растворе, рН которого равен 4.

**Решение.** В водном растворе соль  $\text{NH}_4\text{Cl}$  полностью диссоциирует на ионы:



Соль образована среднеполяризующим катионом слабого основания и слабополяризующим анионом сильной кислоты, следовательно, гидролизуеться по катиону:



Возможны два варианта расчета константы гидролиза  $K_{\text{гидр}}$  по катиону  $\text{NH}_4^+$ .

*Вариант 1.* Составляют выражение константы гидролиза:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

В выражение константы гидролиза входят  $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{NH}_4^+]$ . Согласно уравнению гидролиза  $\text{NH}_4^+$  и условию задачи

$$[\text{H}^+] = [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

При условии, что степень гидролиза катиона  $\text{NH}_4^+$  незначительна равновесная концентрация

$$[\text{NH}_4^+] = C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,2 \text{ моль/л.}$$

Тогда

$$K_{\text{гидр}} = \frac{10^{-4} \cdot 10^{-4}}{0,2} = 5 \cdot 10^{-8}.$$

*Вариант 2.* Для расчета константы гидролиза  $K_{\text{гидр}}$  используют формулу, которая связывает константу гидролиза со степенью гидролиза  $\beta$ . Степень гидролиза  $\beta$  – отношение концентрации гидролизованной соли  $C_{\text{гидр}}$  к исходной концентрации растворенной соли  $C$ :

$$\beta = \frac{c_{\text{гидр}}}{c}; \quad \beta = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C(\text{соли})}}.$$

Согласно уравнению гидролиза  $\text{NH}_4^+$  и условию задачи концентрация гидролизованной соли

$$C_{\text{гидр}}(\text{NH}_4\text{Cl}) = [\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Тогда

$$\beta = \frac{c_{\text{гидр}}}{c} = \frac{10^{-4}}{0,2} = 5 \cdot 10^{-4};$$

$$5 \cdot 10^{-4} = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{0,2}}, \quad (5 \cdot 10^{-4})^2 = \frac{K_{\text{гидр}}}{0,2}.$$

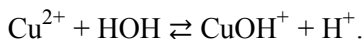
Отсюда

$$K_{\text{гидр}} = 25 \cdot 10^{-8} \cdot 0,2 = 5 \cdot 10^{-8}.$$

*Ответ:*  $K_{\text{гидр}} = 5 \cdot 10^{-8}$ .

**Пример 12.** Рассчитайте pH 0,1 М раствора сульфата меди  $\text{CuSO}_4$ .

**Решение.** Соль  $\text{CuSO}_4$  образована слабым основанием  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и сильной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , значит, гидролиз соли обуславливается гидролизом двухзарядного катиона  $\text{Cu}^{2+}$  по первой ступени:



Избыток катионов  $\text{H}^+$ , образующихся в растворе, определяют ее кислую среду. Для вычисления концентрации  $[\text{H}^+]$  составляют выражение константы гидролиза

$$K_{\text{гидр1}} = \frac{[\text{CuOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

и рассчитывают ее значение:

$$K_{\text{гидр1}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{b2}}} = \frac{10^{-14}}{3,4 \cdot 10^{-7}} = 2,9 \cdot 10^{-8},$$

где  $K_{\text{b2}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 3,4 \cdot 10^{-7}$  представлена в табл. П14.

В выражение константы гидролиза входят  $[\text{CuOH}^+]$ ,  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{Cu}^{2+}]$ . Из уравнения гидролиза  $\text{Cu}^{2+}$  следует, что  $[\text{CuOH}^+] = [\text{H}^+]$ . С учетом незначительной константы гидролиза соли допускают, что  $[\text{Cu}^{2+}] \approx C_{\text{соли}}$ . Тогда

$$K_{\text{гидр1}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{соли}}},$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{гидр1}} \cdot C_{\text{соли}}} = \sqrt{2,9 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Водородный показатель pH рассчитывают по формуле:

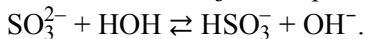
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(5,4 \cdot 10^{-5}) = 4,27.$$

При расчете pH раствора соли  $\text{CuSO}_4$  второй ступенью гидролиза пренебрегают, поскольку  $K_{\text{гидр2}} \ll K_{\text{гидр1}}$ .

*Ответ:* в 0,1 М растворе  $\text{CuSO}_4$  pH = 4,27.

**Пример 13.** Рассчитайте pH 0,1 М раствора сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

**Решение.** Соль  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  образована сильным основанием  $\text{NaOH}$  и слабой кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , значит, гидролиз соли обуславливается гидролизом двухзарядного аниона  $\text{SO}_3^{2-}$  по первой ступени:



В растворе создается щелочная среда за счет избытка ионов  $\text{OH}^-$ . Для вычисления концентрации  $[\text{OH}^-]$  составляют выражение константы гидролиза

$$K_{\text{гидр1}} = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{SO}_3^{2-}]}$$

и рассчитывают ее значение:

$$K_{\text{гидр1}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{a2}}} = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,6 \cdot 10^{-7},$$

где  $K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 6,2 \cdot 10^{-8}$  представлена в табл. П13.

В выражение константы гидролиза входят  $[\text{HSO}_3^-]$ ,  $[\text{OH}^-]$  и  $[\text{SO}_3^{2-}]$ . Из уравнения гидролиза  $\text{SO}_3^{2-}$  следует, что  $[\text{HSO}_3^-] = [\text{OH}^-]$ . С учетом незначительной константы гидролиза соли допускают, что  $[\text{SO}_3^{2-}] \approx C_{\text{соли}}$ . Тогда

$$K_{\text{гидр1}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{соли}}},$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{гидр1}} \cdot C_{\text{соли}}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(1,26 \cdot 10^{-4}) = 3,9.$$

Водородный показатель pH рассчитывают по формуле:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,9 = 10,1.$$

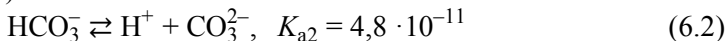
*Ответ:* в 0,1 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  pH = 10,1.

**Пример 14.** Рассчитайте pH 0,05 М раствора гидрокарбоната натрия  $\text{NaHCO}_3$ .

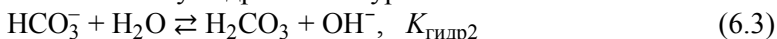
**Решение.** В водном растворе соль  $\text{NaHCO}_3$  полностью диссоциирует на ионы:



В свою очередь анионы  $\text{HCO}_3^-$  также подвергаются диссоциации (см. табл. П13):



Для определения возможности гидролиза анионов  $\text{HCO}_3^-$  рассчитывают константу гидролиза по уравнению:



$$K_{\text{гидр}2}(\text{по аниону}) = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{a1}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-8},$$

где  $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$  представлена в табл. П13.

Значение константы гидролиза  $K_{\text{гидр}2}$  больше значения константы ионизации  $K_{a2}$  ( $K_{\text{гидр}2} \gg K_{a2}$ ), что указывает на преимущественное протекание процесса гидролиза  $\text{HCO}_3^-$ , определяющего щелочную среду раствора.

Для вычисления  $[\text{OH}^-]$  в соответствии с уравнением (6.3) составляют выражение константы гидролиза:

$$K_{\text{гидр}2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]},$$

куда входят  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ ,  $[\text{OH}^-]$  и  $[\text{HCO}_3^-]$ . Из уравнения гидролиза  $\text{HCO}_3^-$  следует, что  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{OH}^-]$ . С учетом незначительной константы гидролиза соли допускают, что  $[\text{HCO}_3^-] \approx C_{\text{соли}}$ . Тогда

$$K_{\text{гидр}2} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{соли}}},$$

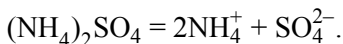
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{гидр}2} \cdot C_{\text{соли}}} = \sqrt{2,2 \cdot 10^{-8} \cdot 0,05} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$\text{pOH} = -\lg(3,3 \cdot 10^{-5}) = 4,48 \text{ и } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9,52.$$

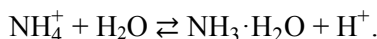
*Ответ:* в 0,05 М растворе  $\text{NaHCO}_3$  pH = 9,52.

**Пример 15.** Рассчитайте концентрацию катионов водорода в 0,1 М растворе сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

**Решение.** В водном растворе соль  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  полностью диссоциирует на ионы:



Соль образована среднеполяризующим катионом слабого основания и слабополяризующим анионом сильной кислоты, следовательно, гидролизуеться по катиону:



В растворе создается кислая среда за счет избытка катионов водорода  $\text{H}^+$ . Расчет концентрации  $[\text{H}^+]$  возможен по двум вариантам.

*Вариант 1.* Рассчитывают константу гидролиза:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{b}}} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10},$$

где  $K_{\text{b}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$  представлена в табл. П14.

Составляют выражение константы гидролиза

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}.$$

В выражение константы гидролиза входят  $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{NH}_4^+]$ . Из уравнения гидролиза катиона  $\text{NH}_4^+$  следует, что  $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+]$ ; из уравнения диссоциации соли следует:

$$C(\text{NH}_4^+) = 2 \cdot C((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,1 = 0,2 \text{ моль/л}$$

С учетом незначительной константы гидролиза соли допускают, что  $[\text{NH}_4^+]$  или  $C(\text{NH}_4^+) \approx 2C_{\text{соли}}$ . Тогда

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{2C_{\text{соли}}},$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{гидр}} \cdot 2C_{\text{соли}}} = \sqrt{5,68 \cdot 10^{-10} \cdot 0,2} = 1,06 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

*Ответ:*  $[\text{H}^+] = 1,06 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$



**Вариант 2.** Расчет концентрации  $[H^+]$  проводят с учетом степени гидролиза соли  $(NH_4)_2SO_4$  ( $\beta$ ), т. е. с учетом степени гидролиза катионов  $NH_4^+$ .

Степень гидролиза  $NH_4^+$  ( $\beta$ ) вычисляют, используя полученные в *варианте 1* значения константы гидролиза  $NH_4^+$  и концентрации  $C(NH_4^+)$ , а именно:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{H_2O}}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10},$$

$$C(NH_4^+) = 2 \cdot C((NH_4)_2SO_4) = 2 \cdot 0,1 = 0,2 \text{ моль/л};$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C(NH_4^+)}} = \sqrt{\frac{5,68 \cdot 10^{-10}}{0,2}} = 5,3 \cdot 10^{-5}.$$

Степень гидролиза  $\beta$  связана с концентрацией гидролизованной соли  $C_{\text{гидр}}$  соотношением:

$$\beta = \frac{C_{\text{гидр}}}{c}.$$

Концентрация  $[H^+]$  соответствует концентрации гидролизованной соли  $C_{\text{гидр}}$ . В этом случае справедливы соотношения:

$$C_{\text{гидр}} = c \cdot \beta; \quad [H^+] = C_{\text{гидр}} = c \cdot \beta.$$

Тогда

$$[H^+] = C(NH_4^+) \cdot \beta = 0,2 \cdot 5,3 \cdot 10^{-5} = 1,06 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

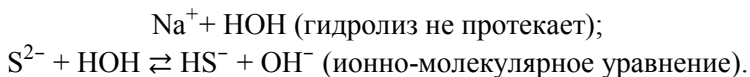
$$\text{Ответ: } [H^+] = 1,06 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

**Пример 16.** Что следует прилить к раствору сульфида натрия  $Na_2S$  для уменьшения степени гидролиза соли: 1) раствор кислоты; 2) раствор щелочи?

**Решение.** Составляют уравнения гидролиза сульфида натрия в ионно-молекулярной и молекулярной форме и определяют характер среды раствора.



Взаимодействие ионов с водой:  $Na^+$  – слабополяризующий катион сильного основания не вызывает гидролиза;  $S^{2-}$  – среднеполяризующий анион слабой кислоты вызывает гидролиз:



Гидролиз соли:



Второй ступенью гидролиза соли пренебрегают, поскольку  $K_{\text{гидр}2} \ll K_{\text{гидр}1}$ .

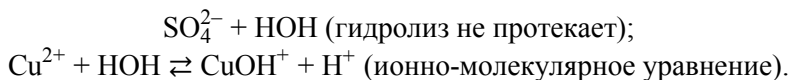
При гидролизе соли сильного основания и слабой кислоты в растворе появляется избыток гидроксид-ионов, и возникает *щелочная среда*. Для уменьшения степени гидролиза сульфида натрия к щелочному раствору соли следует прилить раствор щелочи, так как в соответствии с принципом Ле Шателье увеличение концентрации гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  сместит химическое равновесие влево (в сторону образования негидролизированных анионов  $\text{S}^{2-}$ ).

**Пример 17.** Что следует прилить к раствору сульфата меди  $\text{CuSO}_4$  для увеличения степени гидролиза соли: 1) раствор кислоты; 2) раствор щелочи?

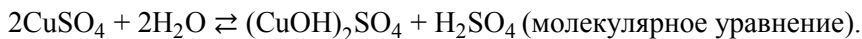
**Решение.** Составляют уравнения гидролиза сульфата меди в ионно-молекулярной и молекулярной форме и определяют характер среды раствора.



Взаимодействие ионов с водой:  $\text{SO}_4^{2-}$  – слабополяризуемый анион сильной кислоты не вызывает гидролиза;  $\text{Cu}^{2+}$  – среднеполяризуемый катион слабого основания вызывает гидролиз:



Гидролиз соли:



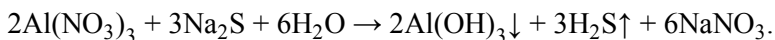
Второй ступенью гидролиза пренебрегают, поскольку  $K_{\text{гидр}2} \ll K_{\text{гидр}1}$ .

При гидролизе соли слабого основания и сильной кислоты в растворе накапливается избыток  $\text{H}^+$ , возникает *кислая среда*. Для

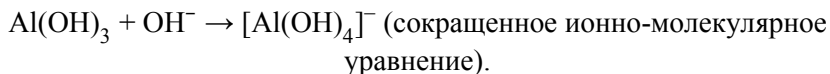
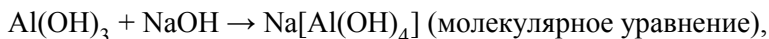
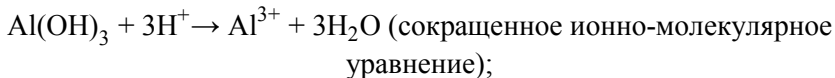
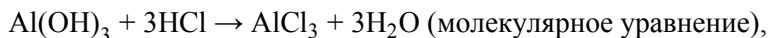
увеличения степени гидролиза сульфата меди к кислому раствору соли следует прилить раствор щелочи, так как в соответствии с принципом Ле Шателье уменьшение концентрации ионов водорода  $H^+$  в результате их нейтрализации гидроксид-ионами  $OH^-$  сместит химическое равновесие вправо (в сторону образования малодиссоциированного продукта гидролиза  $CuOH^+$ ).

**Пример 18.** Какие продукты образуются при сливании растворов нитрата алюминия и сульфида натрия? Возможно ли образование осадка  $Al_2S_3$  по обменной реакции между этими солями в водном растворе?

**Решение.** При сливании растворов  $Al(NO_3)_3$  и  $Na_2S$  образование осадка  $Al_2S_3$  невозможно, так как эта соль слабого основания и слабой кислоты в водном растворе подвергается гидролизу как по катиону  $Al^{3+}$ , так и по аниону  $S^{2-}$ . Образующиеся при гидролизе катиона  $Al^{3+}$  ионы  $H^+$  усиливают гидролиз аниона  $S^{2-}$ ; ионы  $OH^-$ , образующиеся при гидролизе  $S^{2-}$ , усиливают гидролиз  $Al^{3+}$ . При этом образуется осадок гидроксида алюминия  $Al(OH)_3$  и газообразный сероводород  $H_2S$ . Данный процесс отражают следующей записью уравнения гидролиза:



Экспериментальное доказательство того, что в осадок выпадает  $Al(OH)_3$ , а не  $Al_2S_3$ , заключается в проверке амфотерных свойств гидроксида алюминия и записи уравнений реакций в молекулярной и сокращенной ионно-молекулярной форме:



## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА К ГЛАВЕ 6

### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛУ 6.2

1. Выполните задания А, Б, В в вариантах, представленных в табл. 6.3:

*Задание А.* Дайте ответы на следующие вопросы:

- какая среда (кислая, нейтральная, щелочная) растворов представленных солей? Подтвердите ответ уравнениями гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной форме;
- приведите выражение константы (констант) гидролиза для гидролизующего иона по одной (или нескольким) ступени;
- рассчитайте константу (константы) гидролиза, используя ионное произведение воды и константы диссоциации кислот или оснований;
- в случае многоступенчатого гидролиза иона сравните глубину протекания гидролиза по этим ступеням и сделайте вывод относительно того, какой ступенью практически ограничивается гидролиз иона.

*Задание Б.* Составьте уравнения гидролиза двух соединений. Какой из процессов обратим и почему?

*Задание В.* Какие продукты образуются при сливании растворов двух солей? Приведите уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме, подтверждающие амфотерность полученного основания.

Таблица 6.3

Варианты заданий А, Б, В

Вариант	Задание А		Задание Б		Задание В
	2	3	4	5	6
1	Сульфид натрия	Сульфат цинка	$\text{AlCl}_3$	$\text{BCl}_3$	$\text{AlCl}_3$ и $\text{Na}_2\text{S}$
2	Нитрат свинца	Нитрат натрия	$\text{FeCl}_3$	$\text{PCl}_3$	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{S}$
3	Цианид калия	Сульфат меди	$\text{CrCl}_3$	$\text{ICl}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3$

1	2	3	4	5	6
4	Сульфит натрия	Сульфид аммония	$\text{AlI}_3$	$\text{PI}_3$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{K}_2\text{CO}_3$
5	Карбонат натрия	Сульфат никеля (II)	$\text{FeBr}_3$	$\text{BBr}_3$	$\text{AlCl}_3$ и $\text{K}_2\text{S}$
6	Сульфид стронция	Нитрат цинка	$\text{ZnCl}_2$	$\text{SiCl}_4$	$\text{AlCl}_3$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3$
7	Сульфид натрия	Сульфат железа (III)	$\text{CuBr}_2$	$\text{PBr}_5$	$\text{CrCl}_3$ и $\text{K}_2\text{S}$
8	Сульфат марганца	Сульфат алюминия	$\text{MnCl}_2$	$\text{PCl}_5$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Na}_2\text{S}$
9	Хлорид магния	Нитрат меди (II)	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	$\text{B}_2\text{S}_3$	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3$
10	Селенид натрия	Хлорид аммония	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{SiS}_2$	$\text{BeCl}_2$ и $\text{Na}_2\text{S}$
11	Хлорид марганца	Нитрат калия	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{SF}_4$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Na}_2\text{S}$
12	Иодид калия	Цианид калия	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	$\text{ClF}_5$	$\text{AlCl}_3$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3$
13	Гипохлорит калия	Перхлорат калия	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{CS}_2$	$\text{CrCl}_3$ и $\text{Na}_2\text{S}$
14	Сульфат марганца	Хлорат калия	$\text{ZnSO}_4$	$\text{COCl}_2$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{K}_2\text{S}$
15	Нитрит натрия	Хлорид калия	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{POCl}_3$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Na}_2\text{S}$
16	Сульфат железа (II)	Сульфат калия	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cl}_3\text{N}$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{S}$
17	Хлорид алюминия	Нитрат марганца (II)	$\text{AlI}_3$	$\text{CS}_2$	$\text{AlCl}_3$ и $\text{Na}_2\text{S}$
18	Хлорид железа (III)	Нитрат алюминия	$\text{MnCl}_2$	$\text{B}_2\text{S}_3$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{K}_2\text{CO}_3$
19	Сульфат цинка	Бромид меди (II)	$\text{ZnCl}_2$	$\text{PI}_3$	$\text{BeCl}_2$ и $\text{Na}_2\text{S}$
20	Фосфат натрия	Сульфат железа (III)	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{ICl}$	$\text{AlCl}_3$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3$
21	Сульфит натрия	Сульфат никеля (II)	$\text{ZnCl}_2$	$\text{PBr}_5$	$\text{AlCl}_3$ и $\text{K}_2\text{S}$
22	Сульфид аммония	Карбонат натрия	$\text{AlI}_3$	$\text{PI}_3$	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{S}$

1	2	3	4	5	6
23	Сульфат алюминия	Сульфид стронция	$\text{CuBr}_2$	$\text{BBr}_3$	$\text{AlCl}_3$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3$
24	Нитрат цинка	Хлорид хрома (III)	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	$\text{PCl}_5$	$\text{BeCl}_2$ и $\text{Na}_2\text{S}$
25	Сульфат марганца	Нитрат калия	$\text{FeBr}_3$	$\text{B}_2\text{S}_3$	$\text{CrCl}_3$ и $\text{K}_2\text{S}$
26	Хлорат калия	Сульфат железа (III)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{SiS}_2$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{K}_2\text{CO}_3$
27	Хлорид магния	Иодид калия	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{SiCl}_4$	$\text{AlCl}_3$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3$
28	Цианид калия	Нитрат свинца (II)	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{ICl}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Na}_2\text{S}$
29	Сульфат железа (II)	Селенид натрия	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{POCl}_3$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Na}_2\text{S}$
30	Перхлорат калия	Бромид меди (II)	$\text{ZnSO}_4$	$\text{SF}_4$	$\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{K}_2\text{S}$

2. Составив выражения констант гидролиза по катиону или аниону, рассчитайте их значения по первой ступени гидролиза, используя ионное произведение воды и константы диссоциации кислот (см. табл. П13) или оснований (см. табл. П14). Какой из ионов в каждой из приведенных пар имеет большее значение константы гидролиза? Полученный результат объясните исходя из представлений о поляризующем действии иона:

- |  |  |   |
|--|--|---|
| 1) $\text{Mg}^{2+}$ и $\text{Ca}^{2+}$ ; | 6) $\text{SO}_4^{2-}$ и $\text{PO}_4^{3-}$ ; | 11) $\text{Pb}^{2+}$ и $\text{Cr}^{3+}$ ; |
| 2) $\text{Mn}^{2+}$ и $\text{Cu}^{2+}$ ; | 7) $\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Ba}^{2+}$ ;     | 12) $\text{CN}^-$ и $\text{SCN}^-$ ;      |
| 3) $\text{Cr}^{3+}$ и $\text{Mn}^{2+}$ ; | 8) $\text{Zn}^{2+}$ и $\text{Cr}^{3+}$ ;     | 13) $\text{Al}^{3+}$ и $\text{Ba}^{2+}$ ; |
| 4) $\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Fe}^{2+}$ ; | 9) $\text{Mg}^{2+}$ и $\text{Ba}^{2+}$ ;     | 14) $\text{Li}^+$ и $\text{Cu}^{2+}$ ;    |
| 5) $\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}$ ; | 10) $\text{S}^{2-}$ и $\text{Te}^{2-}$ ;     | 15) $\text{Sr}^{2+}$ и $\text{Zn}^{2+}$ . |

3. Составьте уравнения гидролиза солей  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  в ионно-молекулярной и молекулярной форме. Определите, раствор какого соединения –  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  – при

одинаковых условиях будет более щелочным. Для этого: а) рассчитайте pH 0,1 М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  с учетом того, что гидролиз аниона ограничивается первой ступенью; б) для раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  сопоставьте константы ионизации слабого основания  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и слабой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

*Ответ:* в 0,1 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_3$   $\text{pH} = 10,1$ ;  $K_{b1} < K_{a1}$ .

4. Рассчитайте pH 0,1 М раствора  $\text{FeSO}_4$  и 0,1 М раствора  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  с учетом того, что гидролиз катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  ограничивается первой ступенью. Раствор какого соединения –  $\text{FeSO}_4$  или  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  – при одинаковых условиях будет более кислым?

*Ответ:* в 0,1 М растворе  $\text{FeSO}_4$   $\text{pH} = 5,55$ ;  
в 0,1 М растворе  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$   $\text{pH} = 1,57$ .

5. При гидролизе каких соединений возможно образование HCN? Ответ подтвердите уравнениями реакций гидролиза соответствующих соединений.
6. Составьте уравнения гидролиза солей  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в ионно-молекулярной и молекулярной форме. Какая среда (кислая, нейтральная, щелочная) растворов представленных солей? Для объяснения значения pH в растворе соли  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  следует: а) составить уравнение гидролиза дигидрофосфат-иона  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и рассчитать константу гидролиза; б) составить уравнение диссоциации дигидрофосфат-иона  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и привести значение константы ионизации  $K_{a2}$ ; в) сравнить значения  $K_{\text{гидр}}$  и  $K_{a2}$  и сделать вывод, какой процесс – гидролиз иона  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  или диссоциация иона  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  – в водном растворе определяет характер среды.
7. Рассчитайте pH раствора, содержащего: 1) 0,1 М гидросульфита калия  $\text{KHSO}_3$ ; 2) 0,2 М гидросульфида натрия  $\text{NaHS}$ ; 3) 0,1 М раствора дигидрофосфата натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

*Ответ:* 1)  $\text{pH} = 4,1$ ; 2)  $\text{pH} = 10,15$ ; 3)  $\text{pH} = 4,1$ .

8. Вычислите для 0,1 М раствора цианида натрия NaCN: а) константу гидролиза  $K_{\text{гидр}}$ ; б) степень гидролиза  $\beta$ ; в) pH раствора. ( $K_a(\text{HCN}) = 5 \cdot 10^{-10}$ ).

Ответ: а)  $K_{\text{гидр}} = 2 \cdot 10^{-5}$ ; б)  $\beta = 1,41 \cdot 10^{-2}$ ; в) pH = 11,15.

9. Выполняется с использованием табл. 6.4. Составьте уравнения гидролиза соли в ионно-молекулярной и молекулярной форме. Рассчитайте константу гидролиза (по катиону или аниону) и pH раствора соли (концентрация соли 0,1 М) с учетом того, что гидролиз многозарядного катиона или аниона протекает в значительной степени по первой ступени. Что следует прилить к раствору соли (кислоту или щелочь) для усиления и ослабления ее гидролиза? Ответ обоснуйте.

Таблица 6.4

**Варианты задания**

Вариант	Соль	Вариант	Соль	Вариант	Соль
1	Na <sub>2</sub> S	11	ZnSO <sub>4</sub>	21	NH <sub>4</sub> I
2	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	12	NaNO <sub>2</sub>	22	FeCl <sub>3</sub>
3	KCN	13	CuSO <sub>4</sub>	23	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
4	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	14	NH <sub>4</sub> Cl	24	MnSO <sub>4</sub>
5	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15	NiSO <sub>4</sub>	25	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
6	CuCl <sub>2</sub>	16	NH <sub>4</sub> SCN	26	NiCl <sub>2</sub>
7	CrCl <sub>3</sub>	17	FeSO <sub>4</sub>	27	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
8	Li <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	18	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	28	KNO <sub>2</sub>
9	MnCl <sub>2</sub>	19	NH <sub>4</sub> Br	29	MgCl <sub>2</sub>
10	AlCl <sub>3</sub>	20	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	30	CuBr <sub>2</sub>



## Глава 7

# РЕАКЦИИ С ИЗМЕНЕНИЕМ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

### Важнейшие понятия

- ✓ Степень окисления элемента. Зависимость степеней окисления элементов от их положения в Периодической системе Д. И. Менделеева.
- ✓ Окислительно-восстановительные реакции. Процесс окисления, процесс восстановления, окислитель, восстановитель. Типы окислительно-восстановительных реакций.
- ✓ Методы составления окислительно-восстановительных реакций.
- ✓ Направление окислительно-восстановительных реакций. Электродные (окислительно-восстановительные) потенциалы. Уравнение Нернста. Электродвижущая сила процесса.

Реакции, протекающие с изменением степеней окисления элементов в соединениях, называют *окислительно-восстановительными*. Изменение степеней окисления связано с переходом электронов или атомов от одних частиц к другим.

## 7.1. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТА

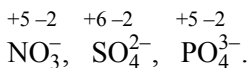
*Степень окисления* – это условный заряд (отрицательный или положительный), который присваивается атомам элементов в соединении из предположения, что соединение состоит из одноатомных ионов. В формулах соединений степени окисления обозначают арабскими цифрами со знаком «+» или «-» над символами элементов, например,  $\overset{+2}{Ba}\overset{-1}{O}_2$ . В отличие от степени окисления заряд иона «+» или «-» указывают после соответствующей цифры, например  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ . В случае однозарядных ионов при обозначении заряда цифру 1 не указывают, например  $K^+$ ,  $F^-$ .

При использовании степеней окисления придерживаются следующих правил:

1) Степень окисления элемента в простом веществе равна нулю. Так, в веществах  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $Cl_2$ , Fe, Na и других элементы имеют нулевую степень окисления.

2) В молекуле сложного вещества алгебраическая сумма степеней окисления атомов всех элементов равна нулю.

3) В сложном ионе алгебраическая сумма степеней окисления атомов всех элементов равна заряду иона, например:

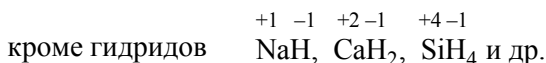


4) Степень окисления *s*-элементов I группы (Li, Na, K и др.) равна +1, *s*-элементов II группы (Be, Mg, Ca и др.) – равна +2.

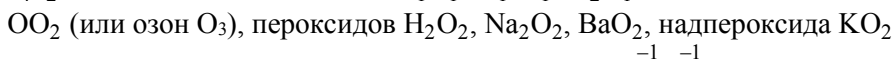
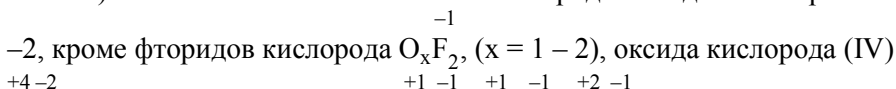
5) В короткопериодном варианте таблицы Периодической системы Д. И. Менделеева высшая положительная степень окисления *s*- и *p*-элементов, а также *d*-элементов III – VIII групп численно совпадает с номером группы (№) в Периодической системе; низшая отрицательная степень окисления неметаллического элемента численно равна разности (№ – 8).

6) Степень окисления наиболее электроотрицательного элемента фтора в соединениях всегда равна –1.

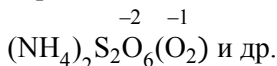
7) Степень окисления элемента водорода в соединениях равна +1,



8) Степень окисления элемента кислорода в соединениях равна



и соединений, содержащих группировку атомов  $(-\text{O}-\text{O}-)^{2-}$ , т. е.



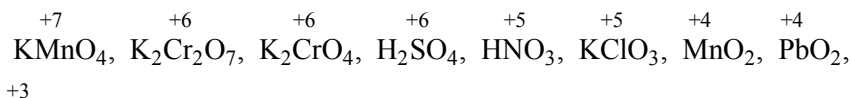
9) В соединениях неметаллов элемент с большей электроотрицательностью  $\chi$  имеет отрицательную степень окисления. Например, в соединении  $\text{CH}_4$  углерод – более электроотрицательный элемент,  $\chi(\text{C}) = 2,5$ , по сравнению с водородом, электроотрицательность которого  $\chi(\text{H}) = 2,1$ . Поэтому степень окисления углерода равна –4, а степень окисления водорода равна +1. В соединении  $\text{SiH}_4$  степень окисления кремния равна +4, степень окисления водорода равна –1, поскольку  $\chi(\text{Si}) = 1,8$  и  $\chi(\text{H}) = 2,1$ .

## 7.2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

**Процессы окисления и восстановления. Окислители и восстановители.** В окислительно-восстановительных реакциях протекают *одновременно два процесса*: окисление и восстановление с участием восстановителя и окислителя. *Окисление* – процесс отдачи электронов, *восстановление* – процесс присоединения электронов.

*Окислитель* – химическое соединение, принимающее электроны в процессе реакции. В результате у какого-либо элемента в составе соединения *степень окисления понижается* (при этом окислитель восстанавливается). *Восстановитель* – химическое соединение, отдающее электроны в процессе реакции. В результате у какого-либо элемента в составе соединения *степень окисления повышается* (при этом восстановитель окисляется).

*Типичными окислителями* являются соединения с элементом в состоянии с высокой положительной степенью окисления, например:

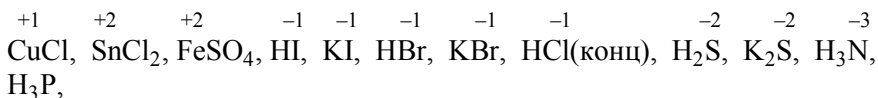


$\overset{+3}{\text{FeCl}_3}$ ,

а также  $\text{F}_2$  и др. Соединения, содержащие элемент в состоянии

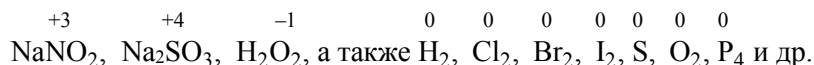
с *высшей* степенью окисления, например  $\overset{+7}{\text{KMnO}_4}, \overset{+6}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}, \overset{+6}{\text{K}_2\text{CrO}_4}, \overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_4}, \overset{+5}{\text{HNO}_3}$ , проявляют *только окислительные свойства*.

*Типичными восстановителями* являются соединения с элементом в состоянии с низкой степенью окисления, например:



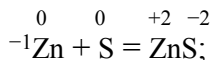
а также металлы, водород, углерод и др.

*Двойственные свойства* – *окислительные и восстановительные* – проявляют соединения за счет элемента, находящегося в состоянии с промежуточной степенью окисления, например:

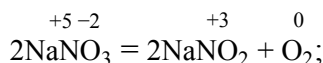


**Типы окислительно-восстановительных реакций.** Различают три типа окислительно-восстановительных реакций:

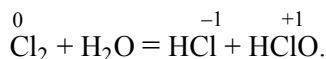
1) *межмолекулярное окисление-восстановление* – реакции, в которых изменяются степени окисления элементов в составе разных веществ, например:



2) *внутримолекулярное окисление-восстановление* – реакции, в которых изменяются степени окисления разных элементов в составе одного вещества, например:



3) *самоокисление-самовосстановление (диспропорционирование)* – реакции, в которых степень окисления одного и того же элемента в составе одного вещества и повышается, и понижается, например:



### 7.3. МЕТОДЫ СОСТАВЛЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используют два метода:

1) *Метод электронного баланса* для реакций между твердыми, жидкими и газообразными веществами. Метод основан на использовании степеней окисления элементов и составлении электронного баланса, в котором:

– у *элемента-окислителя*, принимающего электроны, *понижается степень окисления*;

– у *элемента-восстановителя*, отдающего электроны, *повышается степень окисления*.

2) *Ионно-электронный метод (метод полуреакций)* для реакций в водных растворах. Метод основан на составлении уравнений полуреакций:

– для процесса *окисления* ионов или молекул *восстановителя*, т. е. для процесса *потери электронов* восстановителем;

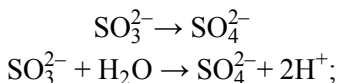
– для процесса *восстановления* ионов или молекул *окислителя*, т. е. для процесса *присоединения электронов* окислителем.

Затем полуреакции суммируются с соблюдением *баланса атомов и зарядов*.

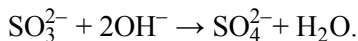
**Правила для уравнивания числа атомов водорода и кислорода в уравнениях полуреакций в различных средах.** При составлении уравнений полуреакций для баланса атомов водорода и кислорода придерживаются следующих правил:

1) Число атомов кислорода в левой части полуреакции меньше чем в правой. Для достижения баланса по атомам кислорода:

а) в кислой и нейтральной среде в левую часть уравнения полуреакции добавляют молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , например:

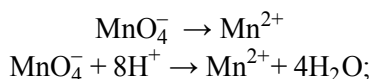


б) в щелочной среде в левую часть уравнения полуреакции добавляют гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$  в расчете на один недостающий моль атомов кислорода 2 моль гидроксид-ионов, в правую часть добавляют молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , например:

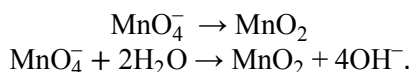


2) Число атомов кислорода в левой части полуреакции больше, чем в правой. Для достижения баланса по атомам кислорода:

а) в кислой среде в левую часть уравнения полуреакции добавляют катионы водорода  $\text{H}^+$  в расчете на 1 моль атомов кислорода 2 моль катионов  $\text{H}^+$ , в правую часть добавляют молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , например:



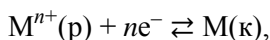
б) в нейтральной и щелочной среде в левую часть уравнения полуреакции добавляют молекулы воды в расчете на один избыточный моль атомов кислорода 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Кислород в степени окисления  $-2$  с водой образует гидроксид-ионы ( $\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^-$ ). Для баланса атомов водорода и кислорода в правую часть уравнения полуреакции добавляют  $\text{OH}^-$ -ионы, например:



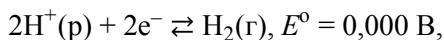
## 7.4. НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

### 7.4.1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Для количественной характеристики окислительно-восстановительной способности веществ, находящихся в растворе, используют *электродные потенциалы*  $E$ . Сущность возникновения электродного потенциала заключается в следующем. При погружении металла в раствор, содержащий его ионы, устанавливается равновесие:



и между металлом и раствором возникает разность потенциалов, называемая *электродным потенциалом*. Абсолютное значение электродного потенциала окислительно-восстановительной системы определить невозможно. На практике электродные потенциалы измеряют относительно электрода сравнения. Одним из таких электродов сравнения служит *стандартный водородный электрод*



для которого разность потенциалов между электродом и раствором условно принимают равной нулю при давлении водорода 1 атм и активности  $H^+$ , равной единице ( $a \approx c = 1$  моль/л).

Наряду с электродным потенциалом используют понятие *окислительно-восстановительный потенциал*. Он относится к системе, содержащей вещества, в состав которых входит один и тот же элемент, но в разных степенях окисления, например  $Cr_2O_7^{2-}$  и  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$  и  $Sn^{4+}$  и др. Если платиновую пластинку поместить в такой раствор и измерить скачок потенциала, возникающий на границе платина – раствор, относительно стандартного водородного электрода, то он будет соответствовать окислительно-восстановительному потенциалу системы.

Величину  $E^0$  называют *стандартным электродным* или *стандартным окислительно-восстановительным потенциалом*, если активность окисленной и восстановленной формы вещества в растворе равна 1 моль/л; в случае разбавленных растворов активность вещества равна его концентрации (моль/л); температура раствора 298,15 К; давление газового компонента составляет  $1 \cdot 10^5$  Па. Стандартные электродные потенциалы окислительно-восстановительных систем являются величиной постоянной, и их значения приводятся в справочниках.

Зависимость электродных потенциалов  $E$  от концентрации (строгой активности) окисленной и восстановленной формы вещества и температуры раствора выражается *уравнением Нернста*:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{окисл}}^x}{c_{\text{восст}}^y},$$

где  $E^0$  – стандартный электродный потенциал процесса;  $R$  – молярная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $n$  – число молей электронов, участвующих в процессе восстановления;  $F$  – постоянная Фарадея;  $c_{\text{окисл}}$  и  $c_{\text{восст}}$  – концентрации соответственно окисленной и восстановленной форм вещества ( $x$  и  $y$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции).

После подстановки значений  $R$ ,  $T$ ,  $F$  и использования коэффициента 2,303 при переходе от натурального к десятичному логарифму уравнение Нернста принимает вид

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{\text{окисл}}^x}{c_{\text{восст}}^y}.$$

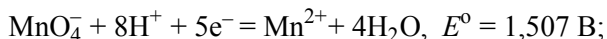
Уравнение Нернста имеет более сложный вид, если окислительно-восстановительная реакция протекает с участием протонов или гидроксид-ионов.

#### 7.4.2. ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ ПРОТЕКАНИЯ ПОЛУРЕАКЦИЙ

Значения стандартных электродных потенциалов ( $E^0$ , В) полуреакций, представленных как процессы восстановления, приведены в справочных таблицах (табл. П16). Для конкретной системы принято обозначение стандартного электродного потенциала в виде  $E_{\text{окисл/восст}}^0$ . Например, для полуреакции восстановления ионов  $\text{MnO}_4^-$  до  $\text{Mn}^{2+}$  стандартный электродный потенциал обозначают  $E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0$ .

Для полуреакций, электродный потенциал которых зависит от pH, в справочных таблицах приведены потенциалы для *стандартной кислой* среды с концентрацией  $[\text{H}^+] = 1$  моль/л, т. е. имеющей  $\text{pH} = 0$ , а также для *стандартной щелочной* среды с концентрацией  $[\text{OH}^-] = 1$  моль/л и  $\text{pH} = 14$ . Например, для тетраоксоманганат (VII)-иона приведены две полуреакции восстановления в различных средах:

1) стандартная кислая среда ( $[\text{H}^+] = 1$  моль/л,  $\text{pH} = 0$ )



2) стандартная щелочная среда ( $[\text{OH}^-] = 1$  моль/л,  $\text{pH} = 14$ )





При других значениях рН электродный потенциал полуреакции рассчитывают, используя уравнение

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059 \cdot v}{n} (\text{pH}),$$

где  $v$  – стехиометрический коэффициент для ионов  $\text{H}^{+}$  в полуреакции восстановления. Например,  $v = 8$  в полуреакции восстановления  $\text{MnO}_4^{-}$  в кислой среде (см. пример 5, с. 261).

Окислительная способность системы, представленной полуреакцией восстановления, возрастает с увеличением значения стандартного электродного потенциала. Из приведенных значений стандартных электродных потенциалов двух полуреакций восстановления следует, что тетраоксоманганат (VII)-ион проявляет большую окислительную способность в кислой среде.

При сравнении значений  $E^{\circ}$  двух различных систем окислитель находится в той полуреакции, для которой значение стандартного электродного потенциала более положительно. Протекание этой полуреакции – окислителя в прямом направлении – указывают стрелкой слева направо (  $\rightarrow$  ). Протекание другой полуреакции – восстановителя в обратном направлении – указывают стрелкой справа налево (  $\leftarrow$  ).

Затем уравнивают число молей присоединяемых электронов и число молей отдаваемых электронов, тем самым подбирают стехиометрические коэффициенты для слагаемых в уравнениях полуреакций. С учетом направления протекания полуреакций и стехиометрических коэффициентов в них суммируют полуреакции и получают уравнение окислительно-восстановительной реакции. При этом сокращают одинаковые слагаемые (число молей электронов, ионов, молекул).

На основе полученного уравнения реакции делают вывод о направлении ее протекания.

### 7.4.3. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА И ЕЕ ВЗАИМОСВЯЗЬ С ЭНЕРГИЕЙ ГИББСА

*Электродвижущая сила (ЭДС) окислительно-восстановительного процесса равна*

$$E_{\text{реакц}}^{\circ} = E_{\text{окисл}}^{\circ} - E_{\text{восст}}^{\circ},$$

где  $E_{\text{реакц}}^{\circ}$  – ЭДС процесса.

Реакция термодинамически возможна и самопроизвольно протекает в прямом направлении, если  $\Delta G^{\circ} < 0$ . Энергия Гиббса и электродвижущая сила окислительно-восстановительного процесса  $E_{\text{реакц}}^{\circ}$  связаны уравнением

$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{реакц}}^{\circ},$$

где  $\Delta G^{\circ}$  в Дж;  $E_{\text{реакц}}^{\circ}$  в В;  $n$  – число молей электронов, присоединяемых или отдаваемых в реакции;  $F$  – постоянная Фарадея, равная  $\approx 96500$  Кл/моль. Из уравнения следует, что *окислительно-восстановительная реакция термодинамически возможна при  $E_{\text{реакц}}^{\circ} > 0$* , и возможность ее протекания *возрастает с увеличением ЭДС окислительно-восстановительного процесса.*

## ПРАКТИКА К ГЛАВЕ 7

### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ К РАЗДЕЛАМ 7.1 – 7.3

#### СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ И ПОДБОР КОЭФФИЦИЕНТОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО БАЛАНСА

**Пример 1.** Определите степени окисления элементов в соединениях и ионах: а)  $\text{KNO}_2$ ; б)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ; в)  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ; г)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ ; д)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; е)  $\text{NH}_4^+$ .

#### **Решение**

а) Соединение  $\text{KNO}_2$ .

В соединениях степень окисления калия равна +1, степень окисления кислорода –2. Степень окисления азота принимают за  $x$ . С учетом того, что сумма произведений степеней окисления элементов на число их атомов в соединении равна нулю, составляют уравнение и вычисляют  $x$ :

$$1 \cdot (+1) + x + 2 \cdot (-2) = 0, \quad x = +3.$$

б) Соединение  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Принимают за  $x$  степень окисления атома хрома, которая является и зарядом катиона хрома. Составляют уравнение с учетом того, что заряд кислотного остатка  $\text{SO}_4^{2-}$  двухосновной серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равен 2–, а сумма зарядов катионов и анионов соли равна нулю:

$$2 \cdot x + 3 \cdot (2-) = 0, \quad x = 3+ \text{ (заряд катиона хрома)}$$

или  $x = +3$  (степень окисления элемента хрома).

в) Соединение  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ .

Составляют уравнение с учетом того, что заряд гидроксид-иона  $\text{OH}^-$  отрицательный и равен единице; заряд катиона калия положительный и равен единице, заряд катиона цинка принимают за  $x$ :

$$2 \cdot (1+) + x + 4 \cdot (1-) = 0, \quad x = 2+ \text{ (заряд катиона цинка)}$$

или  $x = +2$  (степень окисления элемента цинка).

г) Соединение  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ .

Молекула аммиака – нейтральная частица; в хлорид-ионе  $\text{Cl}^-$  степень окисления элемента хлора –1. Степень окисления платины

принимают за  $x$  и составляют уравнение, из которого определяют значение  $x$ :

$$x + 6 \cdot 0 + 4 \cdot (-1) = 0, \quad x = +4.$$

д) Ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Степень окисления кислорода равна  $-2$ , степень окисления хрома принимают за  $x$ . С учетом того, что в сложном ионе сумма произведений степеней окисления элементов на число их атомов равна заряду иона, составляют уравнение и вычисляют  $x$ :

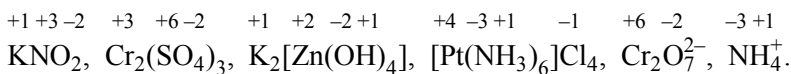
$$2 \cdot x + 7 \cdot (-2) = 2-, \quad x = +6.$$

е) Ион  $\text{NH}_4^+$ .

Степень окисления водорода  $+1$ , степень окисления азота принимают за  $x$ . С учетом того, что в данном ионе сумма произведений степеней окисления элементов на число их атомов равна заряду иона, составляют уравнение и рассчитывают  $x$ :

$$x + 4 \cdot (+1) = 1+, \quad x = -3.$$

Ответ представляют формулами соединений и ионов, в которых степени окисления обозначают над символами элементов:



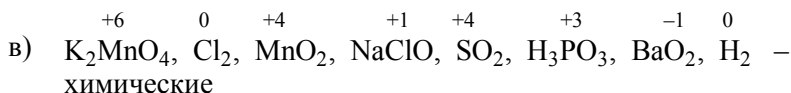
**Пример 2.** Из приведенного набора химических соединений:  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaBiO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , – выберите те, которые могут проявлять:

- только окислительные свойства;
- только восстановительные свойства;
- как окислительные, так и восстановительные свойства.

**Решение.** В соответствии со степенями окисления элементов определяют окислительно-восстановительные свойства соединений:

а)  $\overset{+5}{\text{NaBiO}_3}$ ,  $\overset{+6}{\text{H}_2\text{SeO}_4}$ ,  $\overset{+4}{\text{PbO}_2}$  – химические соединения, проявляющие только окислительные свойства, поскольку в их состав входят элементы в высшей положительной степени окисления;

б)  $\overset{-2}{(\text{NH}_4)_2\text{S}}$ ,  $\overset{-1}{\text{NaI}}$ ,  $\overset{-2}{\text{H}_2\text{Se}}$  – химические соединения проявляющие только восстановительные свойства, поскольку в их состав входят элементы в низшей отрицательной степени окисления;



химические соединения, проявляющие как окислительные, так и восстановительные свойства, поскольку в их составе имеются элементы в промежуточной степени окисления.

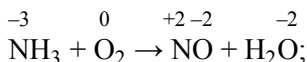
**Пример 3.** Составив электронный баланс, определите коэффициенты в уравнении реакции. Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:

- 1)  $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ ;
- 2)  $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$ ;
- 3)  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$ ;
- 4)  $\text{KMnO}_4 + \text{HCl}(\text{конц}) \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

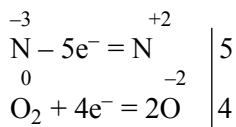
**Решение**

1) При составлении уравнения реакции придерживаются определенной последовательности действий:

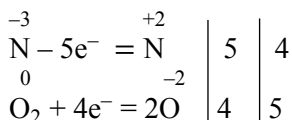
– в схеме окисления аммиака отмечают элементы, у которых в ходе реакции изменились степени окисления:



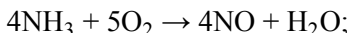
– составляют электронный баланс, в котором в соответствии с изменением степеней окисления элементов определяют число электронов, принимаемых окислителем и отдаваемых восстановителем, при этом соблюдают баланс по атомам кислорода:



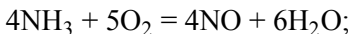
– для числа принимаемых и числа отдаваемых электронов находят наименьшее общее кратное, равное 20; делят 20 на 5 и 4 и определяют коэффициенты для восстановителя и окислителя (это цифры 4 и 5, стоящие за второй вертикальной чертой):



– коэффициенты 4 и 5, называемые основными стехиометрическими коэффициентами, переносят в схему реакции, записывая их перед формулами окислителя и восстановителя:



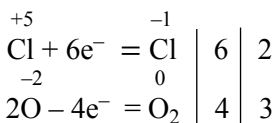
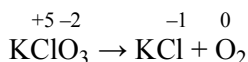
– уравнивают число молей атомов водорода:



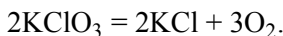
– проверяют правильность подбора коэффициентов, подсчитав число молей атомов кислорода в левой и правой частях уравнения.

Данная реакция относится к типу *межмолекулярного окисления-восстановления*, так как она протекает с изменением степеней окисления элементов в разных химических соединениях.

2) Разложение хлората (V) калия:

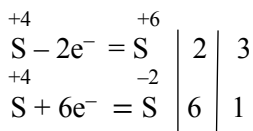
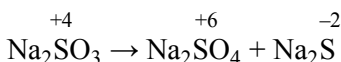


Расставив основные стехиометрические коэффициенты 2 и 3 в уравнении реакции, получают



Данная реакция относится к типу *внутримолекулярного окисления-восстановления*, так как она протекает с изменением степеней окисления разных элементов одного соединения.

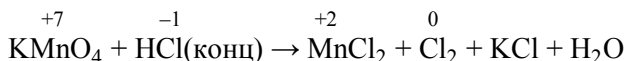
3) Термическое разложение оксосульфата (IV) натрия представляет собой тип реакции *самоокисления-самовосстановления*, или *диспропорционирования*:



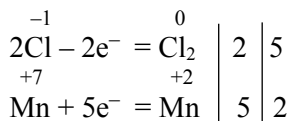
При диспропорционировании  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  образуется 3 моль продукта окисления  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 1 моль продукта восстановления  $\text{Na}_2\text{S}$ , что определяет суммарный коэффициент 4 перед  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в уравнении реакции



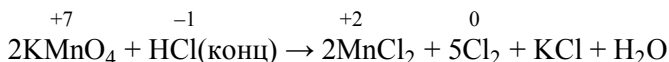
4) В случае уравнения реакции получения хлора в химической лаборатории



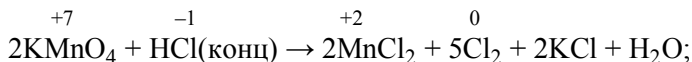
– составляют электронный баланс, в котором окислитель, принимая электроны, понижает степень окисления; восстановитель, отдавая электроны, повышает степень окисления, при этом соблюдают баланс по атомам хлора, затем определяют коэффициенты для восстановителя и окислителя:



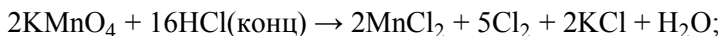
– после использования основных стехиометрических коэффициентов (чисел 5 и 2)



уравнивают число молей атомов элементов, не изменяющих степень окисления (атомы калия в данном примере):



– концентрированная соляная кислота является восстановителем, затрачивающимся на получение  $\text{Cl}_2$  и на образование солей ( $\text{MnCl}_2$  и  $\text{KCl}$ ), поэтому число молей  $\text{HCl}$  определяют после подсчета общего числа молей атомов хлора в правой части схемы реакции



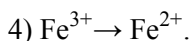
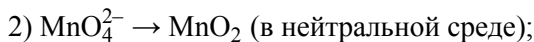
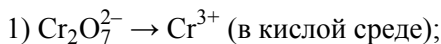
– после уравнивания числа молей атомов водорода получают



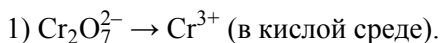
и проверяют правильность подбора всех коэффициентов по равенству числа молей атомов кислорода в обеих частях уравнения реакции.

### СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ ПОЛУРЕАКЦИЙ

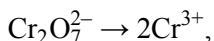
**Пример 1.** Используя ионно-электронный метод (полуреакций), составьте уравнения полуреакций на основе следующих схем:



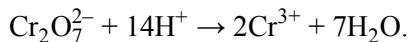
**Решение.** В каждой полуреакции различают окисленную форму, содержащую элемент, находящийся в более высокой степени окисления (левая часть полуреакции), и восстановленную форму, содержащую элемент в более низкой степени окисления (правая часть полуреакции).



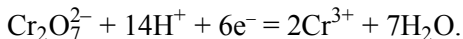
Составляют полуреакцию восстановления ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  до ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кислой среде. Предварительно уравнивают число атомов хрома:



затем в левую часть полуреакции вводят 14 моль ионов  $\text{H}^+$  для связывания 7 моль атомов кислорода в 7 моль  $\text{H}_2\text{O}$  (см. правила на с. 244):



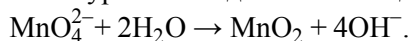
Кроме того, для баланса зарядов добавляют 6 моль электронов к левой части полуреакции. Получают сбалансированное уравнение полуреакции:



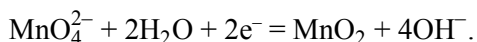


2)  $\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_2$  (в нейтральной среде).

Полуреакцию составляют для нейтральной среды с учетом того, что число атомов кислорода в левой части уравнения полуреакции больше, чем в правой. Поэтому в левую часть уравнения добавляют молекулы воды с расчетом на один моль избыточных атомов кислорода один моль  $\text{H}_2\text{O}$  (см. правила, с. 244). Для баланса атомов кислорода и водорода в правую часть уравнения добавляют гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ :

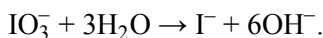


Затем для баланса зарядов добавляют 2 моль электронов к левой части полуреакции и получают сбалансированное уравнение полуреакции:

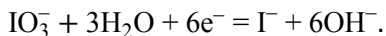


3)  $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}^-$  (в нейтральной среде).

Полуреакцию составляют для нейтральной среды с учетом несбалансированности атомов кислорода. Для этого в левую часть уравнения вводят молекулы воды с расчетом на 1 моль атомов кислорода 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$  (см. правила, с. 244) и для баланса атомов водорода и кислорода в правую часть полуреакции добавляют гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ :

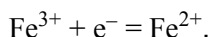


Для баланса зарядов добавляют 6 моль электронов к левой части полуреакции. Получают сбалансированное уравнение полуреакции:



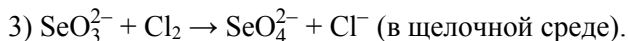
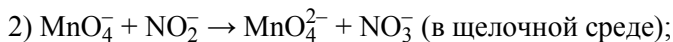
4)  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ .

Для сохранения баланса по зарядам в уравнение полуреакции добавляют 1 моль электронов к левой части полуреакции:

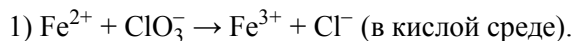


**Пример 2.** Используя ионно-электронный метод (полуреакций), закончите схемы реакций:

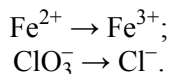
1)  $\text{Fe}^{2+} + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^-$  (в кислой среде);



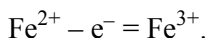
**Решение**



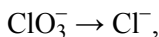
Составляют несбалансированные уравнения двух полуреакций:



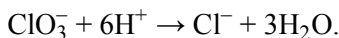
Уравнение первой полуреакции не сбалансировано по зарядам, поэтому в левой части полуреакции вычитают 1 моль электронов:



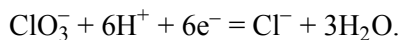
Уравнение второй полуреакции, протекающей в кислой среде, не сбалансировано по атомам кислорода:



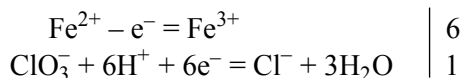
поэтому в левую часть полуреакции вводят 6 моль ионов  $\text{H}^+$  для связывания 3 моль атомов кислорода в 3 моль  $\text{H}_2\text{O}$ :



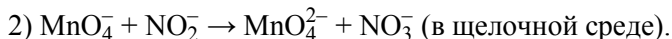
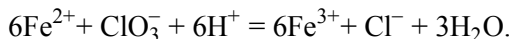
Кроме того, с целью сохранения баланса по зарядам в левую часть уравнения второй полуреакции добавляют 6 моль электронов:



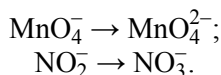
Общее число молей электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу молей электронов, присоединяемых окислителем. Отсюда находят коэффициенты для восстановителя и для окислителя (числа 6 и 1):



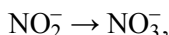
Суммируют левые и правые части уравнений полуреакций, предварительно умножив их на коэффициенты 6 и 1, и получают ионно-молекулярное уравнение окислительно-восстановительного процесса:



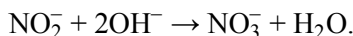
Составляют несбалансированные уравнения двух полуреакций:



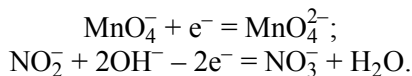
Уравнение второй полуреакции, протекающей в щелочной среде, не сбалансировано по атомам кислорода:



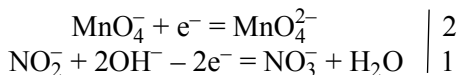
поэтому в левую часть уравнения добавляют гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$  в расчете на один недостающий моль атомов кислорода 2 моль  $\text{OH}^-$  (см. правила, с. 244). Для баланса атомов водорода и кислорода в правую часть уравнения полуреакции вводят молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ :



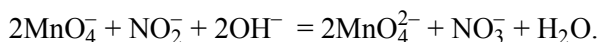
Для сохранения баланса по зарядам в уравнение первой полуреакции добавляют 1 моль электронов, в уравнении второй полуреакции вычитают 2 моль электронов:



Общее число молей электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу молей электронов, присоединяемых окислителем. Отсюда находят коэффициенты для окислителя и для восстановителя (числа 2 и 1):

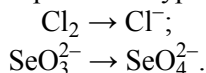


Суммируют левые и правые части уравнений полуреакций, предварительно умножив их на коэффициенты, и получают ионно-молекулярное уравнение окислительно-восстановительного процесса:

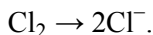


3)  $\text{SeO}_3^{2-} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SeO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$  (в щелочной среде).

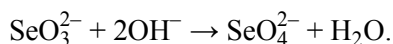
Составляют несбалансированные уравнения двух полуреакций:



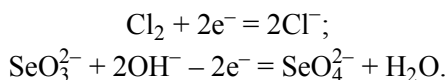
В первой полуреакции коэффициентом 2 уравнивают число атомов хлора:



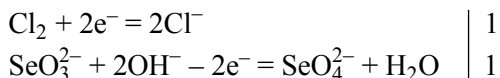
Во второй полуреакции, протекающей в щелочной среде, уравнивают число атомов кислорода. С этой целью в левую часть уравнения добавляют гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ . Для баланса атомов водорода и кислорода в правую часть уравнения полуреакции добавляют молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ :



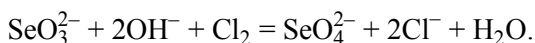
Затем для сохранения баланса по зарядам в уравнение первой полуреакции добавляют 2 моль электронов, в уравнении второй полуреакции вычитают 2 моль электронов:



Общее число молей электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу молей электронов, присоединяемых окислителем. Отсюда находят коэффициенты для окислителя и восстановителя (числа 1 и 1):



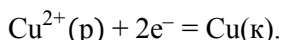
Суммируют левые и правые части уравнений полуреакций с учетом коэффициентов и получают ионно-молекулярное уравнение окислительно-восстановительного процесса:



## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ К РАЗДЕЛУ 7.4

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАНДАРТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПОЛУРЕАКЦИЙ

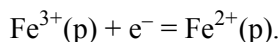
**Пример 1.** Составьте уравнение Нернста для расчета потенциала медного электрода при  $T = 298 \text{ K}$  в растворе собственных ионов:



**Решение.** С учетом того, что концентрация восстановленной формы (медная пластина) – величина постоянная и принимается равной единице, а концентрация окисленной формы меди обозначена как  $[\text{Cu}^{2+}]$ , уравнение Нернста принимает вид

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}].$$

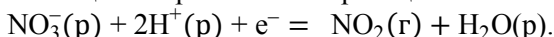
**Пример 2.** Составьте уравнение Нернста для расчета электродного потенциала при  $T = 298 \text{ K}$  реакции



**Решение.** Для данной реакции уравнение Нернста имеет вид

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

**Пример 3.** Составьте уравнение Нернста для расчета электродного потенциала при  $T = 298 \text{ K}$  реакции



**Решение.** Составляют уравнение Нернста с учетом того, что окисленная форма (левая часть уравнения) содержит протоны, а восстановленная форма (правая часть уравнения) – молекулы воды, активность которых принимают равной единице:

$$\begin{aligned} E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2} &= E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2}^{\circ} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^2}{[\text{NO}_2]} = \\ &= E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2}^{\circ} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_2]} + \frac{2 \cdot 0,059}{1} \lg [\text{H}^+] = \\ &= E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_2]} - 0,118 \text{ pH}. \end{aligned}$$

**Пример 4.** Вычислите потенциал цинкового электрода при  $T = 298 \text{ K}$  в растворе сульфата цинка, если концентрация ионов  $\text{Zn}^{2+}$  равна  $0,001 \text{ моль/л}$ .

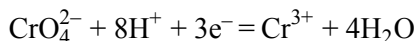
**Решение.** Составляют уравнение Нернста для цинкового электрода:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}].$$

Стандартный электродный потенциал цинкового электрода  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В}$  (см. табл. П16), тогда

$$\begin{aligned} E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} &= -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,001 = -0,76 + 0,0295 \cdot (-3) = \\ &= -0,76 - 0,0885 = -0,848 \text{ В}. \end{aligned}$$

**Пример 5.** Вычислите электродный потенциал системы



при  $\text{pH} = 3$  и равенстве активностей окисленной и восстановленной форм.

**Решение.** Составляют уравнение Нернста для данной системы:

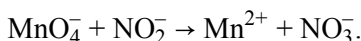
$$\begin{aligned} E_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}} &= E_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} + \frac{0,059}{3} \lg \frac{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]^8}{[\text{Cr}^{3+}]} = \\ &= E_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} + \frac{0,059}{3} \lg \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]} + \frac{8 \cdot 0,059}{3} \lg [\text{H}^+] = \\ &= E_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} + 0,020 \lg \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]} - 0,157 \text{ pH}. \end{aligned}$$

Стандартный электродный потенциал системы  $E_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} = 1,477 \text{ В}$  (см. табл. П16), тогда с учетом равенства активностей окисленной и восстановленной форм

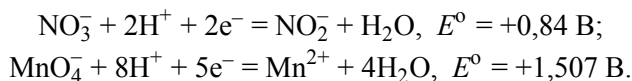
$$E_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,477 + 0,020 \lg 1 - 0,157 \cdot 3 = 1,006 \text{ В}.$$

**Пример 6.** Используя стандартные электродные потенциалы полуреакций (см. табл. П16), обоснуйте возможность окисления ионов  $\text{NO}_2^-$  в ионы  $\text{NO}_3^-$  ионами  $\text{MnO}_4^-$  в кислой среде.

**Решение.** Составляют схему реакции в ионной форме с учетом того, что ионы  $\text{MnO}_4^-$  в кислой среде восстанавливаются до ионов  $\text{Mn}^{2+}$ :

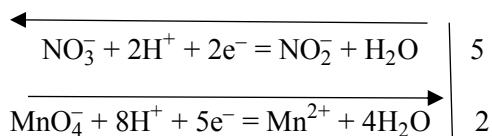


Приводят уравнения полуреакций с участием окислителя  $\text{MnO}_4^-$  и восстановителя  $\text{NO}_2^-$  в кислой среде и значения их стандартных электродных потенциалов (см. табл. П16). В таблицах полуреакции представлены как процессы восстановления:

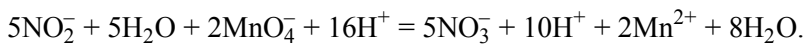


Значение стандартного электродного потенциала второй полуреакции по сравнению с первой более положительно. Следовательно, в данном примере первая полуреакция выступает в качестве восстановителя (протекает справа налево  $\leftarrow$ ), а вторая полуреакция – в качестве окислителя (протекает слева направо  $\rightarrow$ ).

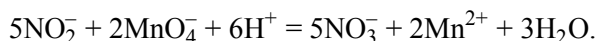
В окислительно-восстановительном процессе число молей присоединяемых электронов равно числу молей отдаваемых электронов. Для сохранения электронного баланса слагаемые первого уравнения умножают на коэффициент 5, а слагаемые второго уравнения – на коэффициент 2. Концы стрелок указывают на продукты реакции:



Суммирование этих полуреакций с учетом коэффициентов (5 и 2) дает уравнение окислительно-восстановительного процесса:



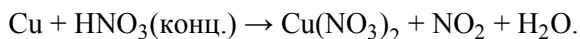
После сокращения одинаковых ионов и молекул ( $\text{H}^+$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) в левой и правой частях уравнения получают



Таким образом, возможно окисление ионов  $\text{NO}_2^-$  в ионы  $\text{NO}_3^-$  ионами  $\text{MnO}_4^-$  в кислой среде.

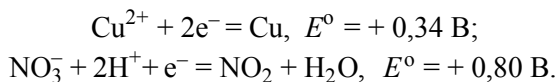
**Пример 7.** Используя стандартные электродные потенциалы полуреакций, определите, возможно ли взаимодействие меди с концентрированным раствором азотной кислоты.

**Решение.** Составляют в молекулярной форме схему реакции меди с концентрированным раствором азотной кислоты:

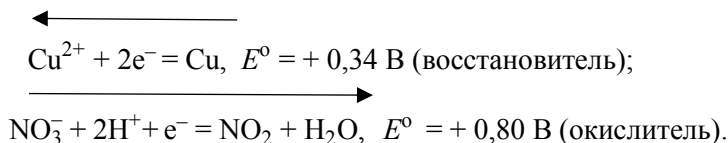




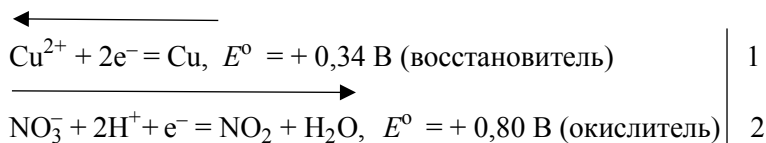
Приводят уравнения полуреакций с участием: 1) меди Cu и ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ; 2) нитрат-ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2$  в кислой среде, а также значения их стандартных электродных потенциалов (см. табл. П16). В таблицах полуреакции представлены как процессы восстановления:



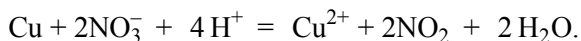
Стандартный электродный потенциал полуреакции  $E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2} > E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ , следовательно, первая полуреакция является восстановителем и протекает в обратном направлении, вторая – окислителем и протекает в прямом направлении:



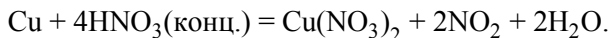
В рассматриваемом окислительно-восстановительном процессе число молей присоединяемых электронов должно быть равным числу молей отдаваемых электронов. Для сохранения электронного баланса слагаемые первой полуреакции оставляют с единичными коэффициентами, а слагаемые второй полуреакции умножают на коэффициент 2. Стрелки указывают на продукты реакции:



При суммировании полуреакций с учетом коэффициентов (1 и 2) получают уравнение в ионно-молекулярной форме:



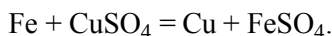
Затем переходят от ионно-молекулярной к молекулярной форме уравнения:



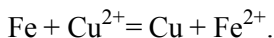
Таким образом, на основании значений стандартных электродных потенциалов делают вывод о возможности взаимодействия меди с концентрированным раствором азотной кислоты.

**Пример 8.** Используя стандартные электродные потенциалы полуреакций, определите, что произойдет с железной пластинкой при погружении ее в водный раствор сульфата меди. Ответ подтвердите расчетом электродвижущей силы  $E_{\text{реакц}}^0$  и стандартной энергии Гиббса  $\Delta G^0$  окислительно-восстановительной реакции.

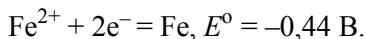
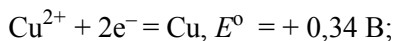
**Решение.** Составляют в молекулярной форме уравнение реакции, протекание которой возможно при погружении железной пластинки в раствор сульфата меди:



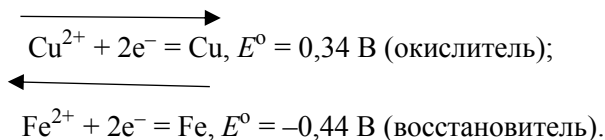
Составляют схему реакции в ионной форме:



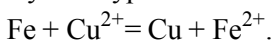
Приводят полуреакции с участием окислителя  $\text{Cu}^{2+}$  и восстановителя Fe и значения их стандартных электродных потенциалов (см. табл. П16). В таблицах полуреакции представлены как процессы восстановления:



Стандартный электродный потенциал полуреакции  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 > E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$ . Следовательно, первая полуреакция является окислителем и протекает в прямом направлении, вторая – восстановителем и протекает в обратном направлении:



В рассматриваемом окислительно-восстановительном процессе число молей присоединяемых электронов ( $2\text{e}^-$ ) равно числу молей отдаваемых электронов ( $2\text{e}^-$ ). При суммировании полуреакций с учетом коэффициентов (1 и 1) получают уравнение



Электродвижущая сила  $E_{\text{реакц}}^{\circ}$  окислительно-восстановительного процесса:

$$E_{\text{реакц}}^{\circ} = E_{\text{окисл}}^{\circ} - E_{\text{восст}}^{\circ},$$

$$E_{\text{реакц}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = +0,34 - (-0,44) = 0,78 \text{ В.}$$

Тогда

$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{реакц}}^{\circ} = -2 \cdot 96500 \cdot 0,78 = -150540 \text{ Дж} = -150,5 \text{ кДж.}$$

Согласно рассчитанным величинам  $-E_{\text{реакц}}^{\circ} > 0$ ,  $\Delta G^{\circ} < 0$  – железная пластинка, погруженная в водный раствор сульфата меди, покроется медью.

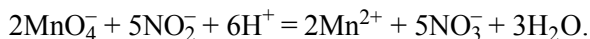
**Пример 9.** Используя стандартные электродные потенциалы полуреакций окислителя и восстановителя, рассчитайте электродвижущую силу  $E_{\text{реакц}}^{\circ}$  реакции



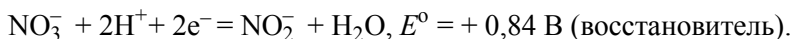
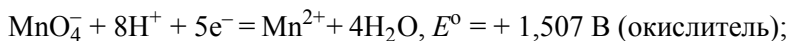
на основании чего сделайте вывод о возможности (или невозможности) при стандартных условиях самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении. Ответ подтвердите

вычислением изменения стандартной энергии Гиббса  $\Delta G^0$  окислительно-восстановительной реакции.

**Решение.** Составляют уравнение реакции в сокращенной ионно-молекулярной форме:



Приводят полуреакции с участием иона окислителя  $\text{MnO}_4^-$  и иона восстановителя  $\text{NO}_2^-$  в кислой среде и значения их стандартных электродных потенциалов (см. табл. П16):



Определяют число молей ( $n$ ) присоединяемых электронов окислителем, которое должно быть равным числу молей ( $n$ ) отдаваемых электронов восстановителем в реакции. Отсюда число  $n$  есть наименьшее общее кратное чисел 5 и 2 в полуреакциях, т. е.  $n = 10$ .

Рассчитывают электродвижущую силу  $E_{\text{реакц}}^0$  окислительно-восстановительного процесса:

$$E_{\text{реакц}}^0 = E_{\text{окисл}}^0 - E_{\text{восст}}^0,$$

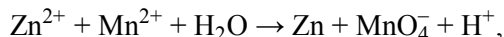
$$E_{\text{реакц}}^0 = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-}^0 = +1,507 - (+0,84) = 0,667 \text{ В}.$$

Тогда

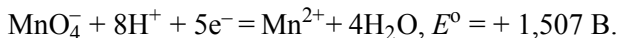
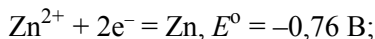
$$\Delta G^0 = -nFE_{\text{реакц}}^0 = -10 \cdot 96500 \cdot 0,667 = -643655 \text{ Дж} = -643,66 \text{ кДж}.$$

Рассчитанное значение  $\Delta G^0 \ll 0$ , и, следовательно, окислительно-восстановительная реакция при стандартных условиях самопроизвольно протекает в прямом направлении.

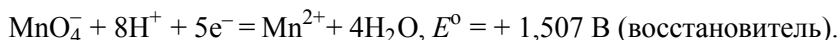
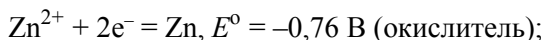
**Пример 10.** Определите, возможно ли при стандартных условиях самопроизвольное протекание в прямом направлении реакции



если



**Решение.** В соответствии с представленной реакцией ионы  $\text{Zn}^{2+}$  должны быть окислителями, а ионы  $\text{Mn}^{2+}$  – восстановителями. Согласно этому предположению обозначают полуреакцию – окислитель и полуреакцию – восстановитель:



Реакция при стандартных условиях самопроизвольно протекает в прямом направлении при условии, что  $\Delta G^0 < 0$ ,  $E_{\text{реакц}}^0 > 0$ .

Рассчитывают ЭДС реакции:

$$E_{\text{реакц}}^0 = E_{\text{окисл}}^0 - E_{\text{восст}}^0 = -0,76 - (+1,507) = -2,27 \text{ В},$$

т. е.  $E_{\text{реакц}}^0 < 0$ , значит,  $\Delta G^0 > 0$ . Отсюда следует, что самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении невозможно.

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА К ГЛАВЕ 7

### ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К РАЗДЕЛАМ 7.1 – 7.4

1. Выполните задания А, Б, В в каждом из вариантов, представленных в табл. 7.1:

*Задание А.* Определите степени окисления элементов в соединениях и ионах.

*Задание Б.* В приведенных схемах уравняйте число атомов и определите:

- на сколько единиц повысилась (или понизилась) степень окисления элементов;
- какой элемент окисляется;
- какой элемент восстанавливается.

*Задание В.* Для представленных схем составьте соответствующие полуреакции.

Таблица 7.1

#### Варианты заданий А, Б, В

Вариант	Задание А		Задание Б	Задание В
1	2		3	4
1	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cr(OH) <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Fe(CrO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> K <sub>3</sub> [CrCl <sub>6</sub> ] (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$\overset{0}{\text{H}_2} \rightarrow \overset{+1}{\text{H}}$ $\overset{+1}{\text{H}} \rightarrow \overset{-1}{\text{H}}$	Кислая среда $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ $\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}^-$
2	MnO <sub>2</sub> MnS MnSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> KMnO <sub>4</sub> [Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub>	$\text{O}_2^{2-} \rightarrow \overset{-2}{\text{O}}$ $\overset{0}{\text{O}_2^{2-}} \rightarrow \text{O}_2$	Кислая среда $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ $\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}^-$
3	Cl <sub>2</sub> ClF CaClOCl	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ] K[CrO <sub>3</sub> Cl] Ca(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\overset{-1}{\text{I}} \rightarrow \overset{0}{\text{I}_2}$ $\overset{+5}{\text{I}} \rightarrow \overset{-1}{\text{I}}$	Кислая среда $\text{SiO}_3^{2-} \rightarrow \text{Si}$ $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}$
4	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> OH KNO <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl	$\overset{-2}{\text{S}} \rightarrow \text{S}_2^{2-}$ $\overset{-2}{\text{S}} \rightarrow \overset{+6}{\text{S}}$	Нейтральная среда $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$ $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}_2$

1	2		3	4
5	CaSO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> S Na <sub>3</sub> [Ag(SO <sub>3</sub> S) <sub>2</sub> ] H <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	$S_2^{2-} \xrightarrow{+4} S$ $S \xrightarrow{+6} S^{+2}$	Нейтральная среда $ClO_3^- \rightarrow ClO_2$ $IO_3^- \rightarrow I^-$
6	O <sub>2</sub> KO <sub>2</sub> K <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> BaO <sub>2</sub>	$N \xrightarrow{+5} N^{+3}$ $N_2^{4-} \xrightarrow{0} N_2$	Кислая среда H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O Нейтральная среда N <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
7	P <sub>4</sub> Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub> H <sub>3</sub> P	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> Na <sub>3</sub> [PS <sub>3</sub> ] H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>	$N \xrightarrow{-1} N^{+3}$ $N \xrightarrow{+5} N_2$	Кислая среда MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> H <sup>+</sup> → H <sub>2</sub>
8	Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Au(OH) <sub>3</sub> AuCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> [AuOCl <sub>3</sub> ] Na[Au(CN) <sub>2</sub> ] H[AuCl <sub>4</sub> ]	$N_2^{4-} \xrightarrow{0} N_2$ $N \xrightarrow{-3} N_2^{4-}$	$S_2O_8^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$ $Hg_2^{2+} \rightarrow Hg$
9	FeS FeS <sub>2</sub> K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Fe(FeO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	$N \xrightarrow{+3} N^{+5}$ $N \xrightarrow{-3} N^{+5}$	Кислая среда S → H <sub>2</sub> S MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> → MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
10	AgIO <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub> O AgI	AgNO <sub>3</sub> [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]OH Na[Ag(CN) <sub>2</sub> ]	$P_4 \xrightarrow{0} P^{+3}$ $P \xrightarrow{+3} P^{+3}$	Кислая среда CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → Cr <sup>3+</sup> Нейтральная среда MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → Mo
11	HgS HgCl <sub>2</sub> ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> K <sub>2</sub> [HgI <sub>4</sub> ] HgNH <sub>2</sub> Cl	$Br \xrightarrow{+1} Br^{+1}$ $Br_2 \xrightarrow{0} Br^{+5}$	Кислая среда MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> → MnO <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → S
12	Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> SF <sub>6</sub> SO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> KCrF <sub>7</sub>	$Hg \xrightarrow{+2} Hg^{+2}$ $Hg \xrightarrow{0} Hg^{+2}$	Кислая среда H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> → H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> TiO <sup>2+</sup> → Ti <sup>3+</sup>
13	Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> N KNH <sub>2</sub>	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub> [N <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ]SO <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	$Cl_2 \xrightarrow{0} Cl^{+1}$ $Cl \xrightarrow{+7} Cl^{+1}$	Нейтральная среда CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → Cr(OH) <sub>3</sub> Hg <sup>2+</sup> → Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>

1	2		3	4
14	PbO <sub>2</sub> PbF <sub>4</sub> Pb <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub>	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> K <sub>2</sub> [Pb(OH) <sub>4</sub> ] Pb(HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$\begin{matrix} +1 & +5 \\ \text{Cl} \rightarrow & \text{Cl} \\ +5 & 0 \\ \text{Cl} \rightarrow & \text{Cl}_2 \end{matrix}$	Нейтральная среда BrO <sup>-</sup> → Br <sup>-</sup> Кислая среда SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → S <sup>2-</sup>
15	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> HCN Hg(CN) <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> NCS Na[Cu(CN) <sub>2</sub> ]	$\begin{matrix} 0 & -3 \\ \text{P}_4 \rightarrow & \text{P} \\ +5 & 0 \\ \text{P} \rightarrow & \text{P}_4 \end{matrix}$	Кислая среда PbO <sub>2</sub> → Pb <sup>2+</sup> Нейтральная среда P → H <sub>3</sub> P
16	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CrF <sub>6</sub>	K <sub>3</sub> [Cr(OH) <sub>6</sub> ] CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>	$\begin{matrix} +5 & -3 \\ \text{As} \rightarrow & \text{As} \\ -3 & 0 \\ \text{As} \rightarrow & \text{As} \end{matrix}$	Кислая среда MnO <sub>2</sub> → Mn <sup>2+</sup> F <sub>2</sub> → F <sup>-</sup>
17	H <sub>3</sub> As As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> Na <sub>3</sub> [AsS <sub>4</sub> ] NaAsO <sub>2</sub>	$\begin{matrix} +7 & +2 \\ \text{Mn} \rightarrow & \text{Mn} \\ +6 & +4 \\ \text{Mn} \rightarrow & \text{Mn} \end{matrix}$	Кислая среда O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O F <sub>2</sub> → HF(p)
18	SiH <sub>4</sub> SiS <sub>2</sub> CaCN <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> [SiF <sub>6</sub> ] CaSiO <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> Si	$\begin{matrix} +2 & +1 \\ \text{Cu} \rightarrow & \text{Cu} \\ +6 & +3 \\ \text{Cr} \rightarrow & \text{Cr} \end{matrix}$	Нейтральная среда O <sub>2</sub> → 4OH <sup>-</sup> Кислая среда H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> → H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>
19	FeCl <sub>2</sub> KFeO <sub>2</sub> Fe(OH) <sub>3</sub>	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$\begin{matrix} +6 & +2 \\ \text{Fe} \rightarrow & \text{Fe} \\ +3 & +6 \\ \text{Fe} \rightarrow & \text{Fe} \end{matrix}$	Кислая среда BiO <sup>+</sup> → Bi Нейтральная среда SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → Si
20	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BN H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Na[BH <sub>4</sub> ] Na[BF <sub>4</sub> ]	$\begin{matrix} +4 & +2 \\ \text{Pb} \rightarrow & \text{Pb} \\ & +5 \\ \text{N}_2^{4-} \rightarrow & \text{N} \end{matrix}$	Нейтральная среда ClO <sup>-</sup> → Cl <sub>2</sub> Кислая среда SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → S
21	KH AlF <sub>3</sub> ClOF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	K[H(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] Ca(ClO)Cl KClF <sub>2</sub>	$\begin{matrix} 0 & +6 \\ \text{Fe} \rightarrow & \text{Fe} \\ 0 & -2 \\ \text{O}_2 \rightarrow & \text{O} \end{matrix}$	Нейтральная среда AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → Al Кислая среда BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> → B



1	2		3	4
22	MnO <sub>2</sub> NaNN <sub>2</sub> HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub> H(SO <sub>3</sub> F) [Mg(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub>	$\begin{matrix} -1 & 0 \\ \text{N} \rightarrow \text{N}_2 \end{matrix}$ $\begin{matrix} +1 & +5 \\ \text{Cl} \rightarrow \text{Cl} \end{matrix}$	Кислая среда SnO <sub>2</sub> → Sn OsO <sub>4</sub> → Os
23	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> KNH <sub>2</sub> WF <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Pb(HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> I(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$\begin{matrix} 2- & 0 \\ \text{S} \rightarrow \text{S} \end{matrix}$ $\begin{matrix} 0 & -3 \\ \text{N}_2 \rightarrow \text{N} \end{matrix}$	Кислая среда O <sub>3</sub> → O <sub>2</sub> Нейтральная среда AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> → AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
24	CaH <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> S <sup>2-</sup>	K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> Hg(CN) <sub>2</sub> Ba(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\begin{matrix} 0 & +1 \\ \text{I}_2 \rightarrow \text{I} \end{matrix}$ $\begin{matrix} 0 & -2 \\ \text{S} \rightarrow \text{S} \end{matrix}$	Нейтральная среда WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → W Кислая среда FeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → Fe <sup>3+</sup>
25	Cl <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CaCN <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\begin{matrix} 0 & -3 \\ \text{N}_2 \rightarrow \text{N} \end{matrix}$ $\begin{matrix} +5 & 0 \\ \text{P} \rightarrow \text{P}_4 \end{matrix}$	Нейтральная среда SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> SbO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → Sb
26	KNO <sub>2</sub> HgO ReOF <sub>4</sub>	BeSiS <sub>3</sub> K[CrO <sub>3</sub> Cl] [Mn(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	$\begin{matrix} +5 & 0 \\ \text{N} \rightarrow \text{N}_2 \end{matrix}$ $\begin{matrix} -3 & 0 \\ \text{As} \rightarrow \text{As} \end{matrix}$	Кислая среда SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> SbO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → Sb
27	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> CrF <sub>6</sub> H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	Ba <sub>3</sub> XeO <sub>6</sub> NH <sub>4</sub> SbS <sub>2</sub> [OsO <sub>4</sub> F <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	$\begin{matrix} -3 & +5 \\ \text{P} \rightarrow \text{P} \end{matrix}$ $\begin{matrix} 0 & +3 \\ \text{Au} \rightarrow \text{Au} \end{matrix}$	Нейтральная среда TeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → Te NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
28	K <sub>2</sub> O <sub>2</sub> AgI SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	K[OsO <sub>3</sub> N] H <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub> (CuOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$\begin{matrix} -1 & 0 \\ \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2 \end{matrix}$ $\begin{matrix} 0 & +5 \\ \text{Mn} \rightarrow \text{Mn} \end{matrix}$	Кислая среда TeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → TeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
29	AuCl <sub>3</sub> P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Cu(NN <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> AlOHSO <sub>4</sub>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> → Hg <sup>0</sup> $\begin{matrix} +4 & +2 \\ \text{Pb} \rightarrow \text{Pb} \end{matrix}$	Кислая среда NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → HNO <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → W
30	BaO <sub>2</sub> SiC FH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Ba <sub>5</sub> (IO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> [VO(OH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	$\begin{matrix} -1 & +1 \\ \text{Cl} \rightarrow \text{Cl} \end{matrix}$ $\begin{matrix} 4- & +5 \\ \text{N}_2 \rightarrow \text{N} \end{matrix}$	Кислая среда Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → Mn <sup>2+</sup> O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

2. Составив электронный баланс, определите и расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, представленных в табл. 7.2. Укажите вещество – окислитель, вещество – восстановитель, а также тип окислительно-восстановительной реакции (межмолекулярная, внутримолекулярная реакция, диспропорционирование).

Таблица 7.2

Варианты задания

Вариант	Задание
1	2
1	$\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{CH}_3\text{COOK}$
2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{P}_4 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{P} + \text{KH}_2\text{PO}_2$
3	$\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
4	$\text{Hg} (\text{изб.}) + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) \rightarrow \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
5	$\text{CuS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$ $\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{P} + \text{H}_3\text{PO}_4$
6	$\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaBiO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{BaFeO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{BaO} + \text{O}_2$ $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_5 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
7	$\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ $\text{S} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
8	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \text{CO}_2$ $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} + \text{HCl} \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

1	2
9	$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{As} + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_2 + \text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
10	$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_4$
11	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{N}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NaClO} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO}_3$
12	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Hg} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ $\text{H}_2[\text{IrCl}_6] + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Ir}_2\text{S}_3 + \text{S} + \text{HCl}$ $\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{NO} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
13	$\text{CrCl}_3 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Pt} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2[\text{PtCl}_6] + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$
14	$\text{H}_3\text{P} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Pt} + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] + \text{KOH} + \text{H}_2$ $\text{S} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
15	$\text{CaClOCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{NaBr} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH}$ $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2[\text{PtCl}_6] + \text{KOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Pt} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
16	$\text{As}_2\text{S}_5 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$ $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$
17	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 +$ $+ \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{HgO} + \text{NO}_2$ $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
18	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

1	2
19	$\text{HgCl}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + \text{Zn} \rightarrow \text{Pt} + \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Se} + \text{H}_2\text{O}$
20	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{CO}_2$ $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt} + \text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + \text{HCl}$ $\text{FeSO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
21	$\text{HNO}_3 + \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{SnO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{W} + \text{HF} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{WF}_8 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr} + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
22	$\text{CrCl}_2 + \text{O}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Sb}_2\text{S}_5 + \text{HCl} \rightarrow \text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{S}$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
23	$\text{Bi} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{CrO}_2 + \text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
24	$\text{As} + \text{NaOCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{KBiO}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$
25	$\text{Se} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{PbS} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaCrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
26	$\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$
27	$\text{Si} + \text{HF} + \text{KNO}_3 \rightarrow \text{H}_2[\text{SiF}_6] + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KOH} + \text{K}_2\text{S} \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{S} + \text{KOH}$ $\text{Al} + \text{HNO}_3 (\text{оч. разб.}) \rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
28	$\text{HNO}_3 (\text{конц.}) + \text{HCl} (\text{конц.}) \rightarrow \text{NO} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{BrF} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaF} + \text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cd} + \text{NaCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4] + \text{NaOH}$

1	2
29	$\text{Mn(OH)}_2 + \text{Ca(ClO)}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe} + \text{KOH} + \text{KNO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CoF}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Co(NO}_3)_3 + \text{NF}_3 + \text{O}_2$
30	$\text{SiO}_2 + \text{C} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{CO}$ $[\text{Co(NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co(OH)}_2 + \text{O}_2 + \text{NN}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$

3. На основе значений стандартных электродных потенциалов полуреакций вычислите изменение стандартной энергии Гиббса реакции (табл. 7.3). Укажите, возможно ли при стандартных условиях самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении.

Таблица 7.3

### Варианты задания

Вариант	Задание
1	2
1	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}, E^0 = +0,771 \text{ В};$ $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}, E^0 = +1,45 \text{ В}$
2	$\text{N}_2 + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{N}_2 + \text{I}_2 + \text{OH}^-$ $\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-, E^0 = -1,15 \text{ В};$ $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-, E^0 = +0,536 \text{ В}$
3	$\text{CO} + \text{H}^+ + \text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}, E^0 = -0,106 \text{ В};$ $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}, E^0 = +1,195 \text{ В}$
4	$\text{O}_2 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{MnO}_4^-$ $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2, E^0 = +0,682 \text{ В};$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}, E^0 = +1,507 \text{ В}$
5	$\text{Zn}^{2+} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+$ $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}, E^0 = -0,76 \text{ В};$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}, E^0 = +1,507 \text{ В}$

1	2
6	$\text{S} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ $\text{S} + 2\text{e}^- = \text{S}^{2-}, E^0 = -0,447 \text{ B};$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}, E^0 = + 1,36 \text{ B}$
7	$\text{Cr}^{3+} + \text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$ $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}, E^0 = -1,66 \text{ B};$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}, E^0 = + 1,36 \text{ B}$
8	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}_2 \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}, E^0 = + 1,195 \text{ B};$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}, E^0 = + 1,776 \text{ B}$
9	$\text{Hg}_2^{2+} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Hg} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+$ $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}, E^0 = + 0,796 \text{ B};$ $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}, E^0 = + 0,96 \text{ B}$
10	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}, E^0 = + 0,771 \text{ B};$ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}, E^0 = + 1,228 \text{ B}$
11	$\text{SeO}_3^{2-} + \text{OH}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SeO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-, E^0 = + 0,031 \text{ B};$ $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-, E^0 = + 1,359 \text{ B}$
12	$\text{O}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_3 + \text{I}^- + \text{H}^+$ $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-, E^0 = + 0,536 \text{ B};$ $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}, E^0 = + 2,005 \text{ B}$
13	$\text{Cd}^{2+} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cd} + \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}, E^0 = -0,403 \text{ B};$ $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}, E^0 = + 0,96 \text{ B}$
14	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-, E^0 = -0,11 \text{ B};$ $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-, E^0 = + 1,065 \text{ B}$

1	2
15	$\text{MnO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-, E^0 = -0,936 \text{ B}$ $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-, E^0 = +0,60 \text{ B}$
16	$\text{Br}^- + \text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-, E^0 = +1,065 \text{ B};$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}, E^0 = +1,36 \text{ B}$
17	$\text{Se} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{I}^- + \text{H}^+$ $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-, E^0 = +0,536 \text{ B};$ $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}, E^0 = -0,741 \text{ B}$
18	$\text{Mn}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}, E^0 = +1,507 \text{ B};$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{SO}_4^{2-}, E^0 = +2,010 \text{ B}$
19	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}^+ + \text{Ni} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}, E^0 = -0,39 \text{ B};$ $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}, E^0 = -0,25 \text{ B}$
20	$\text{PbO}_2 + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-, E^0 = +1,359 \text{ B};$ $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}, E^0 = +1,468 \text{ B}$
21	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}, E^0 = +1,36 \text{ B}$ $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}, E^0 = +0,84 \text{ B}$
22	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+$ $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}, E^0 = +0,771 \text{ B}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}, E^0 = +1,36 \text{ B}$
23	$\text{NO}_3^- + \text{P} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_3\text{PO}_4$ $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}, E^0 = 0,96 \text{ B}$ $\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{P} + 4\text{H}_2\text{O}, E^0 = -0,383 \text{ B}$
24	$\text{MnO}_4^- + \text{NO}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}, E^0 = 0,558 \text{ B}$ $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-, E^0 = +0,01 \text{ B}$

1	2
25	$\text{MnO}_2 + \text{H}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}, E^0 = +1,23 \text{ В}$ $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-, E^0 = +0,536 \text{ В}$
26	$\text{ClO}^- + \text{OH}^- + \text{I}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-, E^0 = +0,21 \text{ В}$ $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-, E^0 = +0,89 \text{ В}$
27	$\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{NO}_3^- + \text{OH}^-$ $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-, E^0 = +0,60 \text{ В}$ $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-, E^0 = +0,01 \text{ В}$
28	$\text{ClO}_3^- + \text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{3+}$ $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}, E^0 = +1,45 \text{ В}$ $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}, E^0 = +0,771 \text{ В}$
29	$\text{BrO}_3^- + \text{H}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-, E^0 = +0,536 \text{ В}$ $2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}, E^0 = +1,52 \text{ В}$
30	$\text{Zn} + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + \text{H}_2 + \text{OH}^-$ $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 4\text{CN}^-, E^0 = -1,26 \text{ В}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-, E^0 = -0,828 \text{ В}$

4. Используя стандартные электродные потенциалы полуреакций (см. табл. П16), рассчитайте электродный потенциал системы ( $T = 298 \text{ К}$ ) при заданной концентрации окисленной и восстановленной форм и значении pH (табл. 7.4):

Таблица 7.4

### Варианты задания

Вариант	Система	$c_{\text{окисл}}$	$c_{\text{восст}}$	pH
1	2	3	4	5
1	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,0001	0,0001	4
2	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,05	0,05	5
3	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,03	0,03	2
4	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,005	0,005	6
5	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,001	0,001	1
6	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,07	0,07	3



Окончание табл. 7.4

1	2	3	4	5
7	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	0,01	0,01	2
8	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	0,02	0,02	1
9	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,04	0,04	3
10	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,015	0,015	2
11	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,02	0,02	1
12	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	0,04	0,04	5
13	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,002	0,002	6
14	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	0,008	0,008	4
15	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,001	0,001	5

5. Используя стандартные электродные потенциалы полуреакций (см. табл. П16), рассчитайте потенциал металлического электрода при  $T = 298 \text{ K}$  в водном растворе собственных ионов при заданной концентрации окисленной формы (табл. 7.5):

Таблица 7.5

### Варианты задания

Вариант	Система	$c_{\text{окисл}}$
1	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	0,01
2	$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{In}$	0,01
3	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	0,05
4	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	0,03
5	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0,001
6	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	0,002
7	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	0,03
8	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pd}$	0,02
9	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	0,008
10	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0,05
11	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	0,04
12	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$	0,01
13	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$	0,001
14	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	0,07
15	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Bi}$	0,05

6. Используя стандартные электродные потенциалы полуреакций (см. табл. П16), определите, в каком водном растворе опущенная в него пластинка металла покроется другим металлом. Ответ подтвердите расчетом электродвижущей силы  $E_{\text{реакц}}^{\circ}$  и стандартной энергии Гиббса  $\Delta G^{\circ}$  окислительно-восстановительного процесса (табл. 7.6):

Таблица 7.6

### Варианты задания

Вариант	Вещества
1	2
1	Серебро в растворе нитрата ртути (II)
2	Медь в растворе нитрата серебра (I)
3	Кобальт в растворе хлорида магния
4	Цинк в растворе нитрата свинца (II)
5	Железо в растворе сульфата меди (II)
6	Никель в растворе сульфата марганца (II)
7	Цинк в растворе сульфата меди (II)
8	Цинк в растворе хлорида хрома (III)
9	Кадмий в растворе сульфата железа (II)
10	Кобальт в растворе сульфата кадмия (II)
11	Висмут в растворе сульфата меди (II)
12	Серебро в растворе хлорида палладия (II)
13	Марганец в растворе хлорида хрома (III)
14	Никель в растворе сульфата железа (II)
15	Кобальт в растворе сульфата марганца (II)
16	Железо в растворе нитрата меди (II)
17	Цинк в растворе сульфата хрома (III)
18	Кобальт в растворе нитрата кадмия (II)
19	Марганец в растворе бромид хрома (III)
20	Кобальт в растворе нитрата марганца (II)
21	Никель в растворе хлорида марганца (II)
22	Цинк в растворе нитрата меди (II)
23	Кадмий в растворе нитрата железа (II)
24	Никель в растворе бромид железа (II)

Окончание табл. 7.6

1	2
25	Серебро в растворе нитрата палладия (II)
26	Цинк в растворе нитрата серебра (I)
27	Кадмий в растворе хлорида железа (II)
28	Никель в растворе нитрата железа (II)
29	Марганец в растворе нитрата хрома (III)
30	Кобальт в растворе нитрата магния

7. Используя стандартные электродные потенциалы полуреакций (см. табл. П16), определите, происходит ли при стандартных условиях химическое взаимодействие соответствующих веществ (табл. 7.7). При составлении уравнений в молекулярной форме следует учесть, что кислая среда создается добавлением серной кислоты.

Таблица 7.7

### Варианты задания

Вариант	Вещества в стандартных условиях	
	Стандартная среда раствора	Вещества
1	2	3
1	Кислая	Тетраоксоманганат (VII) калия, пероксид водорода
2	—	Хлорная вода, фторид калия
3	Кислая	Нитрат (III) натрия, йодид калия
4	—	Сульфат железа (III), йодид калия
5	Кислая	Тетраоксоманганат (VII) калия, сульфат железа (II)
6	—	Хлорид железа (III), хлорид олова (II)
7	Кислая	Дихромат (VI) калия, сульфат (IV) натрия
8	—	Сульфат железа (III), бромид натрия

1	2	3
9	Щелочная	Оксохлорат (VII) калия, бромид натрия
10	—	Бромная вода, хлорид натрия
11	Кислая	Сульфат железа (III), сульфат марганца (II)
12	—	Хлорид железа (III), хлорид кобальта (II)
13	—	Хлорид олова (IV), хлорида железа (II)
14	Кислая	Тетраоксоманганат (VII) калия, хлороводородная кислота
15	—	Сернистая кислота, водный раствор сероводорода
16	Кислая	Дихромат (VI) калия, сульфат железа (II)
17	Кислая	Дихромат (VI) калия, хлорид железа (III)
18	Кислая	Сульфат (IV) натрия, сероводород
19	Щелочная	Тетраоксоманганат (VII) калия, сульфат (IV) натрия
20	Щелочная	Тетраоксоманганат (VII) калия, нитрат (III) натрия
21	—	Хлорид железа (III), бромид калия
22	Щелочная	Оксохлорат (VII) калия, йодид калия
23	Кислая	Йодид калия, пероксид водорода
24	—	Тетраоксоманганат (VI) калия, хлорная вода
25	Кислая	Тетраоксоманганат (VI) калия, сульфат (IV) натрия
26	—	Хлорид таллия (III), хлорид олова (II)
27	Кислая	Тетраоксоманганат (VI) калия, сероводород
28	Щелочная	Тетраоксоманганат (VII) калия, сульфат (IV) натрия
29	Щелочная	Нитрат (III) натрия, йодид калия
30	Кислая	Тетраоксоманганат (VI) калия, фторид натрия

## ЛИТЕРАТУРА

1. Альберт, А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сержент. – М. – Л.: Химия, 1964. – 179 с.
2. Ахметов, Н. С. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии / Н. С. Ахметов, М. К. Азизова, Л. И. Бадыгина. – СПб.: Лань, 2014. – 368 с.
3. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – СПб.: Лань, 2014. – 752 с.
4. Гиллеспи, Р. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул / Р. Гиллеспи, И. Харгиттаи; пер. с англ. – М.: Мир, 1992. – 296 с.
5. Гринвуд, Н. Химия элементов: в 2 т. Т. 1–2 / Н. Гринвуд, А. Эрншо; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
6. Дикерсон, Р. Основные законы химии: в 2 т. Т. 1–2 / Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт; пер. с англ. – М.: Мир, 1991.
7. Задачи и вопросы с ответами и решениями / Ю. М. Коренев [и др.]. – М.: Мир, 2004. – 367 с.
8. Зайцев, О. С. Задачи и вопросы по химии / О.С. Зайцев. – М.: Химия, 1985. – 304 с.
9. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М.: Химия, 2000. – 588 с.
10. Коровин, Н. В. Лабораторные работы по химии / Н. В. Коровин, Э. И. Мингулина, Н. Г. Рыжкова. – М.: Высшая шк., 1998. – 256 с.
11. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия: в 3 т. Т. 1–3 / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон; пер. с англ. – М.: Мир, 1969.
12. Лидин, Р. А. Задачи по неорганической химии / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. – М.: Высшая шк., 1990. – 319 с.
13. Неорганическая химия: в 3 т. Т. 1. Физико-химические основы неорганической химии / под ред. Ю. Д. Третьякова. – М.: АКАДЕМА, 2004. – 234 с.
14. Никольский, А. Б. Химия: учебник для вузов / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. – СПб.: Химиздат, 2001. – 512 с.
15. Общая и неорганическая химия: в 2 т. Т. 1–2 / А. Ф. Воробьев [и др.]. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.

16. Семенов, И. Н. Химия / И. Н. Семенов, И. Л. Перфилова. – СПб.: Химиздат, 2000. – 656 с.
17. Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
18. Турьян, Я. И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии / Я. И. Турьян. – М.: Химия, 1989. – 243 с.
19. Химия / А. А. Гуров [и др.]. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004. – 777 с.
20. Химия и периодическая таблица / под ред. К. Сайто; пер. с япон. – М.: Мир, 1982. – 319 с.
21. Хьюи, Дж. Неорганическая химия / Дж Хьюи; пер с англ. – М.: Химия, 1987. – 696 с.
22. Уэллс, А. Структурная неорганическая химия: в 3 т. Т. 1–3 / А. Уэллс; пер. с англ. – М.: Мир, 1987.
23. Housecroft, Catherine E. Inorganic Chemistry / Catherine E. Housecroft and Alan G. Sharpe. – Pearson Education Limited. – 2012. – 1213 p.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

### Фундаментальные физические постоянные

Постоянная	Числовое значение
Скорость света в вакууме	$c = 2,99792458 \cdot 10^8$ м/с
Постоянная Планка	$h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
Масса покоя электрона	$m_e = 9,109534 \cdot 10^{-31}$ кг
Масса покоя протона	$m_p = 1,6726485 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя нейтрона	$m_n = 1,6749543 \cdot 10^{-27}$ кг
Заряд электрона	$e^- = 1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл
Атомная единица массы	1 а.е.м. = $1,6605655 \cdot 10^{-27}$ кг; 1 г = $6,022169 \cdot 10^{23}$ а.е.м.
Постоянная Авогадро	$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Постоянная Фарадея	$F = 96484,56$ Кл/моль
Молярная газовая постоянная	$R = 8,31441$ Дж/(К · моль)
Объем моля идеального газа при нормальных условиях (0 °С, 101,325 кПа)	$V_0 = 22,41383 \cdot 10^{-3}$ м <sup>3</sup> /моль
Число π (пи)	$\pi = 3,1415926536$

Таблица П2

### Буквы греческого алфавита

Буква	Название	Буква	Название	Буква	Название
Α, α	альфа	Ι, ι	йота	Ρ, ρ	ро
Β, β	бета	Κ, κ	каппа	Σ, σ	сигма
Γ, γ	гамма	Λ, λ	лямбда	Τ, τ	тау
Δ, δ	дельта	Μ, μ	мю	Υ, υ	ипсилон
Ε, ε	эпсилон	Ν, ν	ню	Φ, φ	фи
Ζ, ζ	дзета	Ξ, ξ	кси	Χ, χ	хи
Η, η	эта	Ο, ο	омикрон	Ψ, ψ	пси
Θ, θ	тэта	Π, π	пи	Ω, ω	Омега

Таблица ПЗ

**Соотношения с единицами СИ некоторых применяемых единиц**

Наименование величины	Единица	Наименование единицы	Значение в единицах СИ
Длина	1 Å	ангстрем	$10^{-10}$ м
Энергия	1 эВ	электронвольт	$1,60218 \cdot 10^{-19}$ Дж; 96486 Дж/моль
Теплота	1 кал	калория	4,184 Дж
Давление	1 атм (760 мм рт. ст.)	атмосфера (мм ртутного столба)	101325 Па; $1,01 \cdot 10^5$ Па
Дипольный момент	1 D	дебай	$3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м

Таблица П4

**Приставки к названиям единиц**

Множитель	Приставка	Обозначение	Множитель	Приставка	Обозначение
$10^{-1}$	деци-	д	10	дека-	дк
$10^{-2}$	санти-	с	$10^2$	гекто-	г
$10^{-3}$	милли-	м	$10^3$	кило-	к
$10^{-6}$	микро-	мк	$10^6$	мега-	М
$10^{-9}$	нано-	н	$10^9$	гига-	Г
$10^{-12}$	пико-	п	$10^{12}$	тера-	Т
$10^{-15}$	фемто-	ф	$10^{15}$	пета-	П



Таблица П5

Энергии ионизации атомов и ионов

Порядковый номер элемента	Элемент	$E_{и1}$		$E_{и2}$	
		кДж/моль	эВ	кДж/моль	эВ
1	H	1312,1	13,599	—	—
2	He	2372,3	24,59	5251	54,42
3	Li	520,2	5,39	7298	75,64
4	Be	899,5	9,32	1757	18,21
5	B	800,6	8,298	2427	25,16
6	C	1086,4	11,26	2353	24,38
7	N	1402,3	14,53	2856	29,60
8	O	1313,9	13,62	3388	35,12
9	F	1681,1	17,42	3376	34,99
10	Ne	2080,7	21,57	3964	41,08
11	Na	495,8	5,14	4564	47,30
12	Mg	737,7	7,65	1451	15,04
13	Al	577,6	5,986	1817	18,8
14	Si	786,5	8,15	1577	16,34
15	P	1011,8	10,49	1904	19,73
16	S	999,6	10,36	2253	23,35
17	Cl	1251,2	12,97	2296	23,80
18	Ar	1520,6	15,76	2666	27,63
19	K	418,8	4,34	3070	31,82
20	Ca	589,8	6,11	1145	11,87
21	Sc	633,1	6,562	1235	12,80
22	Ti	658	6,82	1310	13,58
23	V	650,3	6,740	1372	14,21
24	Cr	652,7	6,765	1592	16,50
25	Mn	717,4	7,435	1509	15,64
26	Fe	761,6	7,893	1561	16,18
27	Co	759	7,87	1646	17,06
28	Ni	736,7	7,635	1751	18,15
29	Cu	745,4	7,726	1958	20,29
30	Zn	906,4	9,394	1733	17,96

Продолжение табл. П5

Порядко- вый номер элемента	Элемент	$E_{и1}$		$E_{и2}$	
		кДж/ моль	эВ	кДж/ моль	эВ
31	Ga	578,7	6,09	1979	20,51
32	Ge	762,2	7,90	1538	15,94
33	As	947	9,82	1797	18,62
34	Se	940,9	9,75	2045	21,19
35	Br	1142	11,84	2103	21,8
36	Kr	1350,8	14,0	2351	24,5
37	Rb	403,0	4,18	2650	27,5
38	Sr	549,4	5,69	1064	11,0
39	Y	599,8	6,217	1181	12,24
40	Zr	659,7	6,84	1267	13,13
41	Nb	664,0	6,882	1382	14,32
42	Mo	685	7,10	1558	16,15
43	Tc	702	7,28	1472	15,26
44	Ru	710,7	7,366	1617	16,76
45	Rh	720,0	7,46	1744	18,08
46	Pd	804,3	8,336	1875	19,43
47	Ag	731,0	7,576	2073	21,49
48	Cd	867,8	8,994	1631	16,9
49	In	558,3	5,78	1820	18,9
50	Sn	708,6	7,34	1411	14,6
51	Sb	834	8,64	1590	16,5
52	Te	869,3	9,01	1790	18,6
53	I	1008,4	10,45	1843	19,1
54	Xe	1170,4	12,13	2050	21,3
55	Cs	375,7	3,89	2420	25,1
56	Ba	502,8	5,2	965,2	10,0
57	La	538,1	5,577	1067	11,1
58	Ce	528	5,5	1047	10,8
59	Pr	523	5,42	1018	10,5
60	Nd	530	5,49	1034	10,7
61	Pm	535	5,55	1052	10,9

Окончание табл. П5

Порядко- вый номер элемента	Элемент	$E_{и1}$		$E_{и2}$	
		кДж/ моль	эВ	кДж/ моль	эВ
62	Sm	543	5,63	1068	11,1
63	Eu	546,5	5,66	1085	11,2
64	Gd	594	6,16	1170	12,1
65	Tb	564	5,85	1112	11,5
66	Dy	572	5,93	1126	11,7
67	Ho	581	6,02	1139	11,8
68	Er	589	6,10	1151	11,9
69	Tm	596,4	6,18	1163	12,0
70	Yb	603	6,25	1175	12,2
71	Lu	523,5	5,43	1340	13,9
72	Hf	720	7,5	1440	14,9
73	Ta	761	7,89	1560	16,2
74	W	770	7,98	1710	17,7
75	Re	760	7,88	1600	16,5
76	Os	820	8,5	1640	17
77	Ir	880	9,1	1640	17
78	Pt	860	8,9	1791	18,6

*Примечание.* В таблице приведены энергии отрыва от атомов первого ( $E_{и1}$ ) и второго ( $E_{и2}$ ) электронов

Таблица П6

**Интервалы длин волн, спектральная область поглощаемого света  
и наблюдаемый цвет соединения**

Интервалы длин волн поглощаемого света, нм	Спектральная область поглощаемого света	Наблюдаемый цвет (дополнительный цвет) соединения
< 400	Ультрафиолетовая	Бесцветный
400 – 435	Фиолетовая	Желто-зеленый
435 – 480	Синяя	Желтый
480 – 490	Зеленовато-синяя	Оранжевый
490 – 500	Сине-зеленая	Красный
500 – 560	Зеленая	Пурпурный
560 – 580	Желто-зеленая	Фиолетовый
580 – 595	Желтая	Синий
595 – 605	Оранжевая	Зеленовато-синий
605 – 730	Красная	Сине-зеленый
730 – 760	Пурпурная	Зеленый
> 800	Инфракрасная	Бесцветный

Таблица П7

**Растворимость неорганических веществ в воде при  $T = 298\text{ К}$**

Ионы	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{CN}^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{F}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{OH}^-$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{S}^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$
$\text{Ag}^+$	м	т	т	т	р	р	—	т	т	м
$\text{Al}^{3+}$	м	—	—	р	м	р	т	т	—	р
$\text{Ba}^{2+}$	р	р	н	р	м	р	р	т	р	т
$\text{Be}^{2+}$	м	—	—	р	р	р	т	т	—	р
$\text{Ca}^{2+}$	р	р	т	р	т	р	м	т	р	м
$\text{Cd}^{2+}$	р	м	т	р	р	р	т	т	т	р
$\text{Co}^{2+}$	р	т	т	р	р	р	т	т	т	р
$\text{Cr}^{3+}$	—	т	—	р	м	р	т	т	—	р
$\text{Cs}^+$	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
$\text{Cu}^{2+}$	р	т	т	р	р	р	т	т	т	р
$\text{Fe}^{2+}$	р	т	т	р	м	р	т	т	т	р
$\text{Fe}^{3+}$	—	т	—	р	т	р	т	т	—	р
$\text{H}^+$	р	р	м	р	р	р	р	р	м	р
$\text{Hg}^{2+}$	р	р	—	р	—	р	—	т	т	р
$\text{K}^+$	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
$\text{Li}^+$	р	р	р	р	т	р	р	м	р	р
$\text{Mg}^{2+}$	р	т	м	р	м	р	т	т	т	р
$\text{Mn}^{2+}$	р	т	т	р	р	р	т	т	т	р
$\text{NH}_4^+$	р	р	р	р	р	р	р	р	—	р
$\text{Na}^+$	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
$\text{Ni}^{2+}$	р	т	т	р	р	р	т	т	т	р
$\text{Pb}^{2+}$	р	т	т	м	м	р	т	т	т	т
$\text{Zn}^{2+}$	р	т	т	р	м	р	т	т	т	р

Условные обозначения: р – растворимые в воде (более 1 г в 100 г воды); м – малорастворимые (от 0,01 до 1 г в 100 г воды); т – труднорастворимые (меньше 0,001 г в 100 г воды); «—» – вещество не существует или полностью гидролизруется

Таблица П8

**Энергии связей\*  $E_{\text{св}}$  ( $\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}$ ) и межъядерные расстояния (длины связей)  $d$  двухатомных молекул и ионов**

Молекула, ион	$E_{\text{св}}$ , кДж/моль	$d$ , нм	Молекула, ион	$E_{\text{св}}$ , кДж/моль	$d$ , нм
B <sub>2</sub>	276	0,159	I <sub>2</sub> <sup>+</sup>	250	—
Br <sub>2</sub>	190,1	0,228	I <sub>2</sub> <sup>-</sup>	102	—
Br <sub>2</sub> <sup>+</sup>	316	—	N <sub>2</sub>	945,3	0,1097
Br <sub>2</sub> <sup>-</sup>	82	—	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	842,7	0,111
C <sub>2</sub>	602	0,124	N <sub>2</sub> <sup>-</sup>	744,8	0,125
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	527	—	NO	631,6	0,115
C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	696,8	—	F <sub>2</sub>	159	0,141
Cl <sub>2</sub>	242,6	0,199	F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	320	0,133
CO	1076	0,128	F <sub>2</sub> <sup>-</sup>	117	—
HF	565,7	0,092	H <sub>2</sub>	436	0,074
HCl	431,6	0,127	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	255,7	0,108
HBr	366,1	0,141	H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	15	—
HI	298,3	0,161	He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	230	0,108
Li <sub>2</sub>	99	0,267	O <sub>2</sub>	498,4	0,1207
Li <sub>2</sub> <sup>+</sup>	121	—	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	642	0,112
I <sub>2</sub>	148,8	0,266	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	394	0,134

\*Для двухатомных молекул энергия связи  $E_{\text{св}}$  равна энергии диссоциации молекулы на атомы  $\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}$

Таблица П9

Энергия ионизации  $E_{\text{и}}$  молекул

Молекула	$E_{\text{и}}$ , эВ	$E_{\text{и}}$ , кДж/моль
Br <sub>2</sub>	10,56	1019
C <sub>2</sub>	11,4	1100
CN	14,20	1370
Cl <sub>2</sub>	11,48	1108
F <sub>2</sub>	15,69	1514
H <sub>2</sub>	15,43	1489
I <sub>2</sub>	9,40	907
K <sub>2</sub>	4,0	386
Li <sub>2</sub>	5,0	482
N <sub>2</sub>	15,58	1503
Na <sub>2</sub>	4,90	473
O <sub>2</sub>	12,08	1165
P <sub>2</sub>	9,6	926
S <sub>2</sub>	9,36	903
Se <sub>2</sub>	8,88	857
Te <sub>2</sub>	8,29	800
H <sub>2</sub> O	12,61	1217
NH <sub>3</sub>	10,15	979
NO	9,27	894
NO <sub>2</sub>	9,79	944
OH	13,18	1272
O <sub>3</sub>	—	—

Таблица П10

**Термодинамические константы некоторых веществ**

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298,$ кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ} 298,$ кДж/моль	$S_{298}^{\circ},$ Дж/(К · моль)
Ag (г)	284,93	246,10	172,88
Ag (к)	0	0	42,55
Ag <sup>+</sup> (р)	105,58	77,12	72,80
AgCl (к)	-127,1	-109,8	96,11
Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> (г)	—	—	307,94
Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> (р)	—	-301,67	201,33
AgNO <sub>3</sub> (к)	-124,5	-33,6	140,9
Ag <sub>2</sub> O (к)	-31,1	-11,3	121,0
Al (г)	326,3	288,7	164,4
Al (к)	0	0	28,35
Al <sup>3+</sup> (р)	-530,0	-490,5	-301
Al(OH) <sub>3</sub> (к)	-1315	-1157	70,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1676	-1582	50,92
Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (к)	-723,4	-492,5	96
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (к)	-3442,2	-3101	239,2
AsBr <sub>3</sub> (к)	-197,5	-161,7	159
AsF <sub>5</sub> (г)	-1236,8	1172,8	—
Au (г)	365,25	325,6	180,41
Au (к)	0	0	47,40
AuCl <sub>3</sub> (к)	-118,4	-53,6	164,4
B (г)	544	517,6	163,3
B (к)	0	0	5,8
BCl <sub>3</sub> (ж)	-427,1	-387,2	206
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	38,5	89,6	232
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (аморф)	-1254	-1193,7	80,8
Ba (г)	174,6	144,8	170,1
Ba (к)	0	0	67
BaBr <sub>2</sub> (к)	-629,7	-587,9	65,7
BaCO <sub>3</sub> (к)	-1219	-1139	112
BaF <sub>2</sub> (к)	-1200	-1149	96,2



Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298,$ кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ} 298,$ кДж/моль	$S_{298}^{\circ},$ Дж/(К · моль)
BaO (к)	-558,1	-528,4	70,3
BaO <sub>2</sub> (к)	-629,7	-587,9	65,7
Ba(OH) <sub>2</sub> (к)	-950	-886	124,0
BaS (к)	-460,5	-456	78,3
BaSO <sub>4</sub> (к)	-1465,0	-1353,0	132
BeCO <sub>3</sub> (к)	-982	-944,7	67,29
BeO (к)	-598	-582	14,1
Br <sub>2</sub> (г)	30,9	3,1	245,5
Br <sub>2</sub> (ж)	0	0	152,2
C (г)	712,5	669,7	158
C (алмаз, к)	1,828	2,833	2,36
C (графит, к)	0	0	5,74
CBr <sub>4</sub> (г)	79,5	66,94	230,12
CH <sub>4</sub> (г)	-74,9	-50,8	186,2
CO (г)	-110,52	-137,14	197,54
CO <sub>2</sub> (г)	-393,51	-394,38	213,68
COCl <sub>2</sub> (г)	-220,3	-266,9	283,9
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ж)	-277,63	-174,8	160,7
CS <sub>2</sub> (ж)	116,70	66,55	237,77
Ca (к)	0	0	41,63
Ca(AlO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (к)	-2327,9	-2210,2	144,3
Ca(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (к)	-2030,96	-1924,2	105,2
CaC <sub>2</sub> (к)	-62,8	-67,8	70,3
CaCO <sub>3</sub> (к)	-1206,9	-1128,8	92,9
CaCl <sub>2</sub> (к)	-795	-750,2	113,6
CaH <sub>2</sub> (к)	-188,7	-149,8	42
CaO (к)	-635,5	-604,2	39,7
Ca(OH) <sub>2</sub> (к)	-986,6	-896,8	76,1
CaSiO <sub>3</sub> (к)	-1636	-1550,8	81,98
CaSO <sub>4</sub> (к)	-1436,28	-1323,90	106,68
Cd (к)	0	0	51,76
CdS (к)	-156,9	-153,2	71,1

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298,$ кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ} 298,$ кДж/моль	$S_{298}^{\circ},$ Дж/(К · моль)
Cl (г)	121,3	105,3	165,1
Cl <sup>-</sup> (р)	-167,2	131,4	56,54
Cl <sub>2</sub> (г)	0	0	222,9
ClF (г)	-49,9	-51,4	217,8
ClF <sub>3</sub> (ж)	-157,7	-117,8	281,5
CrCl <sub>3</sub> (к)	-570,3	-500,7	124,7
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1140,6	-1059	81,2
Cs <sub>2</sub> O (к)	-317,6	-274,5	123,8
CsOH (к)	-406,7	-362,3	93,3
Cu (г)	339,32	299,69	166,27
Cu (к)	0	0	33,15
Cu <sup>2+</sup> (р)	66,99	65,61	-92,8
CuBr (к)	-103,5	-99,58	96,11
CuBr <sub>2</sub> (к)	-143	-131,1	146
CuCl (к)	-137,3	-120,1	87,0
CuCl <sub>2</sub> (к)	-215,6	-171,4	108,1
CuO (к)	-162	-129,4	42,63
Cu <sub>2</sub> O (к)	-173,2	-150,5	92,93
Cu(OH) <sub>2</sub> (к)	-444,3	-359,4	84
CuSO <sub>4</sub> (к)	-770,9	-661,8	109
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O (к)	-2279,4	-1879,9	300
F <sub>2</sub> (г)	0	0	202,9
Fe (к)	0	0	27,15
FeO (к)	-272,4	-244,3	60,75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-822,2	-740,3	87,4
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (к)	-1117,1	-1014,2	146,2
FeS (к)	-100,4	-100,8	60,29
FeS <sub>2</sub> (пирит, к)	-163,2	-151,8	52,93
Ga <sup>3+</sup> (р)	-215,8	-161,78	-327,6
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1089	-998,2	—
Ge (к)	0	0	31,3
GeCl <sub>4</sub> (ж)	-569	-497	251

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298,$ кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ} 298,$ кДж/моль	$S_{298}^{\circ},$ Дж/(К · моль)
GeCl <sub>4</sub> (г)	-504,6	-466,0	347,7
GeO (к)	-255	-226,8	50,2
H <sup>+</sup> (р)	0	0	0
H (г)	217,98	203,3	114,60
H <sub>2</sub> (г)	0	0	130,52
HBr (г)	-34,1	-51,2	198,6
HCl (г)	-91,8	-94,79	186,8
HCl (р)	-166,9	-131,2	56,5
HClO (р)	-124,3	-79,6	129
HF (г)	-270,9	-272,8	173,7
HF(р)	-320,08	-296,86	—
HI (г)	26,57	1,78	206,48
HI (р)	-55,2	-51,5	111,3
HNO <sub>2</sub> (р)	-119,2	-55,6	152,7
HNO <sub>3</sub> (г)	-135,1	-74,8	266,9
HNO <sub>3</sub> (ж)	-174,1	-80,8	156,6
H <sub>2</sub> O (г)	-241,82	-228,61	188,72
H <sub>2</sub> O (ж)	-285,83	-237,24	70,08
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ж)	-187,8	-120,4	109,5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (р)	-191,4	-133,8	142,4
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (р)	-964,8	-856,8	167,3
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (к)	-1279	-1119,1	110,5
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (р)	-1288,3	-1142,6	-158,1
H <sub>2</sub> S (г)	-21	-33,8	205,7
H <sub>2</sub> S (р)	-39,75	-27,9	121,3
H <sub>2</sub> Se (г)	33	19,7	218,8
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж)	-814,2	-690,3	156,9
H <sub>2</sub> Te (г)	99,7	85,2	228,8
Hg (г)	61,3	31,85	174,85
Hg (ж)	0	0	75,9
Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (к)	-226	—	—
I <sub>2</sub> (г)	62,43	19,37	260,59

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298,$ кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ} 298,$ кДж/моль	$S_{298}^{\circ},$ Дж/(К · моль)
I <sub>2</sub> (к)	0	0	116,15
HI (р)	-55,2	-51,5	111,3
In <sup>3+</sup> (р)	-182,4	-98,4	-253,7
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-925,9	-831,9	107,9
IrCl <sub>3</sub> (к)	-242,7	198,7	150,6
K (г)	89,16	60,67	160,23
K (к)	0	0	71,45
KCl (к)	-435,9	-408,0	82,56
KClO <sub>3</sub> (к)	-391,2	-289,9	142,97
KClO <sub>3</sub> (р)	-345,5	-284,9	265,7
KF (к)	-567,4	-537,7	66,60
KNO <sub>2</sub> (к)	-370,3	-218,6	117
KNO <sub>3</sub> (к)	-493,2	-393,1	132,93
K <sub>2</sub> O (к)	-363,2	-322,1	94,1
KOH (к)	-425,8	-380,2	79,32
KOH (р)	-477,3	-440,3	91,6
K <sub>2</sub> S (к)	-428,4	-404,2	111,3
La (г)	416,73	379,35	182,3
La (к)	0	0	57,3
LaCl <sub>3</sub> (к)	-1070,7	-1028,8	144,3
Li (г)	160,5	127,4	139,6
Li (к)	0	0	28,6
Li <sub>2</sub> O (к)	-595,8	-562,1	37,89
LiOH (к)	-487,2	-442,2	42,8
LiOH (р)	-508,7	—	—
Mg (к)	0	0	32,7
MgCO <sub>3</sub> (к)	-1113	-1029,3	65,7
MgO (к)	-601,8	-569,6	26,9
Mg(OH) <sub>2</sub> (к)	-924,7	-833,7	63,14
MnO <sub>2</sub> (к)	-521,5	-466,7	53,1
Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (ж)	-726,0	-544,92	171
N <sub>2</sub> (г)	0	0	199,9

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298,$ кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ} 298,$ кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(К · моль)
NF <sub>3</sub> (г)	-126	-84,4	260,6
NH <sub>2</sub> OH (к)	-115	-17,4	66,5
NH <sub>2</sub> OH (р)	-98,3	-23,4	167,4
NH <sub>3</sub> (г)	-46,2	-16,7	192,6
NH <sub>4</sub> Cl (к)	-314,2	-203,2	95,8
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> (к)	-295,9	-88,8	184,3
NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> (р)	-237,4	-116,8	253,7
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (к)	-365,4	-183,8	151,0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (к)	-1182,4	-995,8	167,78
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ж)	50,50	149,2	121,4
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	95,40	159,28	238,36
NO (г)	90,25	86,58	210,6
NOBr (г)	82,2	82,4	273,5
NOCl (г)	52,5	66,9	261,5
NOF (г)	-66,5	-51,0	247,9
NO <sub>2</sub> (г)	33	51,5	240,2
NO <sub>2</sub> Cl (г)	12,55	54,39	272,04
NO <sub>2</sub> F (г)	-108,78	-66,45	260,15
N <sub>2</sub> O (г)	81,6	104,2	219,9
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (г)	86,6	140,6	314,3
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (г)	9,66	98,29	304,3
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ж)	13,3	98,0	209,3
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к)	-41,8	-134,0	113
Na (г)	108,3	77,3	153,6
Na (к)	0	0	51,45
NaAlCl <sub>4</sub> (к)	-1142,8	-1041,8	188,3
NaAlH <sub>4</sub> (к)	-114,5	-48,53	123,85
NaBr (к)	-361,4	-349,3	86,82
NaBrO <sub>3</sub> (к)	-342,8	-252,6	130,5
NaCN (к)	-89,8	-80,4	118,5
NaCNO (к)	-93,6	-81,4	124,85
NaCl (г)	-189,4	-201,3	229,7

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298,$ кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ} 298,$ кДж/моль	$S_{298}^{\circ},$ Дж/(К · моль)
NaCl (к)	-411,1	-384,0	72,12
NaCl (р)	-407,1	-393	115,5
NaClO <sub>3</sub> (к)	-365,4	-275	129,7
NaClO <sub>4</sub> (к)	-382,8	-282	140
NaHCO <sub>3</sub> (к)	-947,7	-851,9	102
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (к)	-1131,0	-1047,5	136,4
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O(к)	-4083,5	-3424,3	564,7
NaNO <sub>2</sub> (к)	-359	-295	106
NaNO <sub>3</sub> (к)	-466,7	-365,9	116
NaNO <sub>3</sub> (р)	-446,2	-372,4	207
NaOH (к)	-425,6	-380,7	64,4
NaOH (р)	-470	-419,2	48,1
Na <sub>2</sub> O (к)	-416,0	-377,1	75,27
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (к)	-510,4	-446,9	94,88
Na <sub>2</sub> S (к)	-370,3	-354,8	77,4
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (к)	-1090	-1002	146,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (к)	-1384,6	-1266,8	149,5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O(к)	-4324,17	-3642,9	591,9
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (к)	-1525,4	-1427,7	113,8
NbCl <sub>5</sub> (к)	-797,5	-687,7	226
NbF <sub>5</sub> (к)	-1813,8	-1698,7	157,3
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к)	-1898	-1764,1	137,2
NiBr <sub>2</sub> (к)	-214	-201	129
NiCl <sub>2</sub> (к)	-304,2	-258,0	98,07
NiF <sub>2</sub> (к)	-661,07	-624,25	73,6
NiI <sub>2</sub> (к)	-96,23	-89,12	157,74
NiS (к)	-79	-76,9	52,97
NiSO <sub>4</sub> (к)	-873,5	-763,8	103,85
O <sub>2</sub> (г)	0	0	205,04
O <sub>3</sub> (г)	142,3	162,7	238,8
OH <sup>-</sup> (р)	-230,19	-157,42	-10,86
Os (г)	669,44	621,78	191,63

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298,$ кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ} 298,$ кДж/моль	$S_{298}^{\circ},$ Дж/(К· моль)
Os (κ)	0	0	32,6
P (г)	314,64	278,28	163,1
P (κ, бел)	0	0	41,1
P (κ, черн)	-38,9	-33,47	22,7
PCl <sub>3</sub> (г)	-287,02	-260,5	311,7
PCl <sub>5</sub> (г)	-366,0	-305,4	364,5
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (κ)	-451,7	-256,9	217,9
PbO (κ)	-219,3	-189,1	66,2
Pd (г)	393,3	354,81	166,94
Pd (κ)	0	0	37,7
Rb (г)	81,9	54,0	169,9
Rb (κ)	0	0	76,2
Rb <sub>2</sub> O (κ)	-330,1	-292,9	108,8
RbOH (κ)	-413,8	-364,0	79,5
ReCl <sub>5</sub> (κ)	-361	-252,6	230
ReO <sub>2</sub> (κ)	-423,84	-373,21	72,80
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (κ)	-1272	-1098	207,2
S (г)	273	232,4	167,7
S (κ, монокл)	0,38	0,188	32,6
S (κ, ромб)	0	0	31,9
SF <sub>6</sub> (г)	-1219	—	291,6
SO <sub>2</sub> (г)	-296,9	-300,2	248,1
SO <sub>2</sub> (κ)	-331,1	—	—
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ж)	-391,2	-305,0	216,3
SO <sub>3</sub> (г)	-396,1	-370	256,4
SO <sub>3</sub> (ж)	-439,0	-368,04	122,05
SO <sub>3</sub> (κ)	-454,51	-368,98	52,3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (р)	-910,85	-744,93	20,08
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (κ)	-1908,6	-1917,5	77
Se (κ)	0	0	42,13
Si (г)	468,61	407,6	167,9
Si (κ)	0	0	18,8

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} 298,$ кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^{\circ} 298,$ кДж/моль	$S_{298}^{\circ},$ Дж/(К· моль)
SiC (к)	-66,8	-60,35	16,62
SiO <sub>2</sub> (кварц, к)	-908,3	-854,2	42,7
Sn (г)	302,1	267,3	168,4
Sn(к, белое)	0	0	51,6
SrCO <sub>3</sub> (к)	-1218,4	-1137,6	97,1
SrO (к)	-590,4	-559,8	54,4
Sr(OH) <sub>2</sub> (к)	-959,4	-870,3	86,6
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к)	-2045,14	-1909,99	143,01
Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (к)	-1114,6	-937,8	191,6
Te (г)	191,7	152,0	182,4
Te (к)	0	0	49,56
TiO <sub>2</sub> (к, рутил)	-943,9	-888,6	50,33
VCl <sub>3</sub> (к)	-582,41	-516,52	130,96
VF <sub>5</sub> (ж)	-1480,9	-1378,4	191,9
VN (к)	-217,15	-191,21	37,28
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1219,1	-1139,4	98,3
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к)	-1552	-1421,2	131
W (г)	844,33	802,26	173,85
W (к)	0	0	32,7
WO <sub>3</sub> (к)	-842,7	-763,9	75,94
YCl <sub>3</sub> (к)	-982,4	-900	136,8
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1904	-1800	99,2
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (к)	-514,63	-298,82	193,72
ZnO (к)	-350,6	-320,7	43,64
ZnS (к)	-205,4	-200,7	57,74



Таблица П11

**Энергия ионных решеток  $\Delta H_{\text{кр. реш}}^{\circ}$**

Катионы	Анионы				
	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>
Li <sup>+</sup>	1044,3	862,3	819,6	764,6	923,0
Na <sup>+</sup>	925,9	788,3	753,1	705,8	810,0
K <sup>+</sup>	823,0	717,5	609,5	649,3	692,5
Rb <sup>+</sup>	789,9	692,1	666,9	629,7	680,3
Cs <sup>+</sup>	755,2	669,0	646,8	613,4	655,2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	818,4	642,6	617,5	579,9	—
Ag <sup>+</sup>	872,8	784,9	759,9	738,9	
Mg <sup>2+</sup>	2914,6	2500,3	2412,5	2303,7	
Ca <sup>2+</sup>	2613,3	2240,9	2157,3	2065,2	
Sr <sup>2+</sup>	2462,7	2123,8	2048,5	1948,1	
Ba <sup>2+</sup>	2316,2	2023,4	1952,5	1847,6	

*Примечание.* Значения энергии кристаллических решеток приведены в кДж/моль

Таблица П12

**Эбулиоскопическая (E) и криоскопическая (K) постоянные  
некоторых растворителей**

Растворитель	E, К·кг /моль	K, К·кг /моль
Анилин C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	3,69	5,87
Ацетон C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	1,50	2,40
Бензол C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2,57	5,10
Вода H <sub>2</sub> O	0,52	1,86
Сероуглерод CS <sub>2</sub>	2,34	3,83
Тетрахлорид углерода CCl <sub>4</sub>	5,03	30
Хлороформ CHCl <sub>3</sub>	3,89	4,90
Этанол C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,16	—
Этиловый эфир C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	2,02	1,73

**Константы диссоциации некоторых кислот  $K_a$   
при температуре 298,15 К**

Название	Формула	$K_a$	$pK_a = -\lg K_a$
Азотистая	$\text{HNO}_2$	$4 \cdot 10^{-4}$	3,16
Азотная	$\text{HNO}_3$	$4,36 \cdot 10$	-1,64
Борная	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
Бромная	$\text{HBrO}_4$	$\sim 10^8$	-8
Бромноватая	$\text{HBrO}_3$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Бромноватистая	$\text{HBrO}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	8,66
Бромоводородная	$\text{HBr}$	$1 \cdot 10^9$	-9,0
Германиевая, орто	$\text{H}_4\text{GeO}_4$		
$K_1$		$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,10
$K_2$		$2,0 \cdot 10^{-13}$	12,7
Йодная	$\text{H}_5\text{IO}_6$		
$K_1$		$2,8 \cdot 10^{-2}$	1,55
Йодноватая	$\text{HIO}_3$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77
Йодноватистая	$\text{HIO}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Йодоводородная	$\text{HI}$	$1 \cdot 10^{11}$	-11,0
Кремниевая, орто	$\text{H}_4\text{SiO}_4$		
$K_1$		$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,9
$K_2$		$1,6 \cdot 10^{-12}$	11,8
$K_3$		$2,0 \cdot 10^{-14}$	13,7
Марганцовая	$\text{HMnO}_4$	$2 \cdot 10^2$	-2,3
Марганцовистая	$\text{H}_2\text{MnO}_4$		
$K_1$		$\sim 10^{-1}$	$\sim 1$
$K_2$		$7,1 \cdot 10^{-11}$	10,15
Мышьяковая	$\text{H}_3\text{AsO}_4$		
$K_1$		$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
$K_2$		$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
$K_3$		$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Мышьяковистая	$\text{H}_3\text{AsO}_3$	$5,9 \cdot 10^{-10}$	9,23

Название	Формула	$K_a$	$pK_a = -\lg K_a$
Роданистоводородная	HSCN	$1,4 \cdot 10^{-1}$	0,85
Селенистая	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>		
$K_1$		$1,8 \cdot 10^{-3}$	2,75
$K_2$		$3,2 \cdot 10^{-9}$	8,50
Селенистоводородная	H <sub>2</sub> Se		
$K_1$		$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
$K_2$		$1,0 \cdot 10^{-11}$	11,0
Селеновая	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>		
$K_1$		$1 \cdot 10^3$	–3
$K_2$		$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Серная	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
$K_1$		$1 \cdot 10^3$	–3
$K_2$		$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сернистая	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>		
$K_1$		$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
$K_2$		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная	H <sub>2</sub> S		
$K_1$		$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
$K_2$		$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Теллуристая	H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>		
$K_1$		$2,7 \cdot 10^{-3}$	2,57
$K_2$		$1,8 \cdot 10^{-8}$	7,74
Теллуровая	H <sub>6</sub> TeO <sub>6</sub>		
$K_1$		$2,45 \cdot 10^{-8}$	7,61
$K_2$		$1,1 \cdot 10^{-11}$	10,95
Теллуроводородная	H <sub>2</sub> Te		
$K_1$		$2,3 \cdot 10^{-3}$	2,64
$K_2$		$6,9 \cdot 10^{-13}$	12,16

Название	Формула	$K_a$	$pK_a = -\lg K_a$
Тиосерная	$H_2SO_3S$		
$K_1$		$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,60
$K_2$		$1,9 \cdot 10^{-2}$	1,72
Угольная	$CO_2(p) + H_2O$		
$K_1$		$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
$K_2$		$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная	$CH_3COOH$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фосфористая	$H_3PO_3$		
$K_1$		$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,80
$K_2$		$6,3 \cdot 10^{-7}$	6,2
Фосфорная, орто	$H_3PO_4$		
$K_1$		$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
$K_2$		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
$K_3$		$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,3
Фтороводородная	$HF$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Хлорноватистая	$HClO$	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Хлористая	$HClO_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
Хлорноватая	$HClO_3$	10	-1
Хлорная	$HClO_4$	$\sim 10^8$	$\sim -8$
Хлороводородная	$HCl$	$10^7$	-7
Хромовая	$H_2CrO_4$		
$K_1$		$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,80
$K_2$		$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
Циановодородная	$HCN$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30

**Константы диссоциации некоторых оснований  $K_b$   
при температуре 298,15 К**

Название	Формула	$K_b$	$pK_b = -\lg K_b$
Алюминия гидроксид $K_3$	$Al(OH)_3$	$1,38 \cdot 10^{-9}$	8,86
Аммиака раствор	$NH_3 + H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,75
Бария гидроксид $K_2$	$Ba(OH)_2$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Железа (II) гидроксид $K_2$	$Fe(OH)_2$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
Железа (III) гидроксид $K_2$ $K_3$	$Fe(OH)_3$	$1,82 \cdot 10^{-11}$ $1,35 \cdot 10^{-12}$	10,74 11,87
Кальция гидроксид $K_2$	$Ca(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Лития гидроксид	$LiOH$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,17
Магния (II) гидроксид $K_2$	$Mg(OH)_2$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
Марганца (II) гидроксид $K_2$	$Mn(OH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
Меди (II) гидроксид $K_2$	$Cu(OH)_2$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47
Натрия гидроксид	$NaOH$	5,9	-0,77
Никеля гидроксид $K_2$	$Ni(OH)_2$	$8,32 \cdot 10^{-4}$	3,08
Свинца (II) гидроксид $K_1$ $K_2$	$Pb(OH)_2$	$9,55 \cdot 10^{-4}$ $3,0 \cdot 10^{-8}$	3,02 7,52
Серебра гидроксид	$AgOH$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Хрома (III) гидроксид $K_3$	$Cr(OH)_3$	$1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99
Цинка гидроксид $K_2$	$Zn(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,4

**Произведение растворимости малорастворимых веществ**

Электролит	ПР	Электролит	ПР
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	Cu(OH) <sub>2</sub>	$2,2 \cdot 10^{-20}$
AgBrO <sub>3</sub>	$5,5 \cdot 10^{-5}$	(CuOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$1,7 \cdot 10^{-34}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	Cu <sub>2</sub> S	$2,5 \cdot 10^{-48}$
AgClO <sub>3</sub>	$5,0 \cdot 10^{-2}$	FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$5,0 \cdot 10^{-7}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8,2 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$8,0 \cdot 10^{-16}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$6,3 \cdot 10^{-38}$
Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$1,0 \cdot 10^{-10}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	HgI <sub>2</sub>	$\sim 10^{-26}$
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-20}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
Ag <sub>2</sub> S	$2,0 \cdot 10^{-50}$	KClO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-3}$
BaCO <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-10}$	MgCO <sub>3</sub>	$7,9 \cdot 10^{-6}$
BaCrO <sub>4</sub>	$1,2 \cdot 10^{-10}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$6,0 \cdot 10^{-10}$
Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$6,03 \cdot 10^{-39}$	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-13}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Ni(CN) <sub>2</sub>	$3,0 \cdot 10^{-23}$
BiI <sub>3</sub>	$8,1 \cdot 10^{-19}$	NiS	$1,0 \cdot 10^{-24}$
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-97}$	PbCO <sub>3</sub>	$7,5 \cdot 10^{-14}$
CaCO <sub>3</sub>	$4,8 \cdot 10^{-9}$	PbCl <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$
CaCrO <sub>4</sub>	$7,1 \cdot 10^{-4}$	PbCrO <sub>4</sub>	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CaF <sub>2</sub>	$3,9 \cdot 10^{-11}$	PbI <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-9}$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-29}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
CaSO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-5}$	PbSO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1,6 \cdot 10^{-93}$
CoS	$4,0 \cdot 10^{-21}$	Sr(OH) <sub>2</sub>	$3,2 \cdot 10^{-4}$
CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$	Zn(CN) <sub>2</sub>	$2,6 \cdot 10^{-13}$
CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$1,2 \cdot 10^{-17}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

**Стандартные электродные потенциалы  $E^{\circ}$  некоторых  
окислительно-восстановительных систем в водных растворах  
при  $T = 298 \text{ K}$   
(по отношению к стандартному водородному электроду)**

Уравнение процесса	$E^{\circ}, \text{В}$
<b>А з о т</b>	
$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,15
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{NO} + 2\text{OH}^-$	0,46
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,80
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,84
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,87
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0,98
$\text{NO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{HNO}_2$	1,09
$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,202
<b>А к т и н и й</b>	
$\text{Ac}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Ac}$	-2,13
<b>А л ю м и н и й</b>	
$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
$\text{AlF}_6^{3-} + 3\text{e}^- = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,07
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1,66
<b>Б а р и й</b>	
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ba}$	-2,91
<b>Б е р и л л и й</b>	
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Be}$	-1,97

Уравнение процесса	$E^{\circ}, \text{В}$
<b>Б о р</b>	
$\text{BF}_4^- + 3\text{e}^- = \text{В} + 4\text{F}^-$	-1,284
$\text{BO}_3^{3-} + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{В} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,165
<b>Б р о м</b>	
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,76
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	1,065
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,44
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,52
<b>В а н а д и й</b>	
$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{V}$	-1,18
<b>В и с м у т</b>	
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Bi}$	0,317
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0,32
<b>В о д о р о д</b>	
$\text{H}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{H}^-$	-2,25
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0,000
<b>В о л ь ф р а м</b>	
$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{W} + 8\text{OH}^-$	-1,074
$\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{W} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,049
<b>Г а л л и й</b>	
$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Ga}$	-0,529
<b>Г а ф н и й</b>	
$\text{Hf}^{4+} + 4\text{e}^- = \text{Hf}$	-1,70
<b>Г е р м а н и й</b>	
$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,13



Уравнение процесса	$E^{\circ}$ , В
<b>Ж е л е з о</b>	
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Fe}$	–0,44
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^{-} = \text{Fe}$	–0,037
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^{+} + 3\text{e}^{-} = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2,2
<b>З о л о т о</b>	
$\text{Au}(\text{CN})_2^{-} + \text{e}^{-} = \text{Au} + 2\text{CN}^{-}$	–0,61
$\text{AuCl}_4^{-} + 3\text{e}^{-} = \text{Au} + 4\text{Cl}^{-}$	1,00
$\text{Au}^{3+} + 2\text{e}^{-} = \text{Au}^{+}$	1,4
$\text{Au}^{3+} + 2\text{e}^{-} = \text{Au}^{+}$	1,498
$\text{Au}^{+} + \text{e}^{-} = \text{Au}$	1,691
<b>И н д и й</b>	
$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^{-} = \text{In}$	–0,34
<b>Й о д</b>	
$2\text{IO}_3^{-} + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^{-} = \text{I}_2 + 12\text{OH}^{-}$	0,21
$\text{IO}_3^{-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^{-} = \text{I}^{-} + 6\text{OH}^{-}$	0,26
$\text{I}_2 + 2\text{e}^{-} = 2\text{I}^{-}$	0,536
$\text{IO}_3^{-} + 6\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-} = \text{I}^{-} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,085
$\text{IO}_3^{-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^{-} = \text{I}^{-} + 6\text{OH}^{-}$	1,195
<b>И р и д и й</b>	
$\text{IrO}_2 + 4\text{H}^{+} + \text{e}^{-} = \text{Ir}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,7
$\text{Ir}^{3+} + 3\text{e}^{-} = \text{Ir}$	1,15
<b>К а д м и й</b>	
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Cd}$	–0,403
<b>К а л и й</b>	
$\text{K}^{+} + \text{e}^{-} = \text{K}$	–2,924

Уравнение процесса	$E^{\circ}$ , В
К а л ь ц и й $\text{Ca}^{2+} + 2e^{-} = \text{Ca}$	-2,84
К и с л о р о д $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^{-} = 4\text{OH}^{-}$	0,401
$\text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4e^{-} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,228
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
$\text{O}_3 + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,005
К о б а л ь т $\text{Co}^{2+} + 2e^{-} = \text{Co}$	-0,28
$\text{Co}^{3+} + 3e^{-} = \text{Co}$	0,46
$\text{Co}^{3+} + e^{-} = \text{Co}^{2+}$	1,808
К р е м н и й $\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^{-} = \text{Si} + 6\text{OH}^{-}$	-1,69
$\text{SiF}_6^{2-} + 4e^{-} = \text{Si} + 6\text{F}^{-}$	-1,37
$\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^{+} + 4e^{-} = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,455
Л и т и й $\text{Li}^{+} + e^{-} = \text{Li}$	-3,045
М а г н и й $\text{Mg}^{2+} + 2e^{-} = \text{Mg}$	-2,363
М а р г а н е ц $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2e^{-} = \text{Mn} + 2\text{OH}^{-}$	-1,56
$\text{Mn}^{2+} + 2e^{-} = \text{Mn}$	-1,18
$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2e^{-} = 2\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^{-}$	-0,25
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^{-} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^{-}$	-0,05
$2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^{-} = \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^{-}$	0,15
$\text{MnO}_4^{-} + 4\text{H}_2\text{O} + 5e^{-} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + 6\text{OH}^{-}$	0,34

Уравнение процесса	$E^{\circ}$ , В
$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,558
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,62
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,95
$2\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,98
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,48
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
$\text{Mn}^{3+} + e^- = \text{Mn}^{2+}$	1,51
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,692
$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,27
<b>М е д ь</b>	
$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + e^- = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,44
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + e^- = \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0,12
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^- = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,07
$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	0,153
$2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	0,203
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,34
$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	0,471
$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0,52
$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + e^- = \text{CuBr}$	0,654
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- = \text{CuI}$	0,861
$\text{Cu}^{3+} + e^- = \text{Cu}^{2+}$	1,8
<b>М о л и б д е н</b>	
$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Mo} + 8\text{OH}^-$	-0,913
$\text{Mo}^{3+} + 3e^- = \text{Mo}$	-0,20
<b>М ы ш ь я к</b>	
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71

Уравнение процесса	$E^{\circ}$ , В
Н а т р и й $\text{Na}^{+} + \text{e}^{-} = \text{Na}$	-2,714
Н и к е л ь $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Ni}$	-0,25
О л о в о $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Sn}$	-0,136
$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,106
$\text{Sn}^{4+} + 4\text{e}^{-} = \text{Sn}$	0,01
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^{-} = \text{Sn}^{2+}$	0,151
О с м и й $\text{OsO}_4 + 8\text{H}^{+} + 8\text{e}^{-} = \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,85
П а л л а д и й $\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Pd}$	0,987
П л а т и н а $\text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{e}^{-} = \text{Pt} + 4\text{Cl}^{-}$	0,758
Р е н и й $\text{Re}^{3+} + 3\text{e}^{-} = \text{Re}$	0,3
Р т у т ь $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^{-} = 2\text{Hg}$	0,796
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Hg}$	0,854
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Hg}_2^{2+}$	0,911
Р у б и д и й $\text{Rb}^{+} + \text{e}^{-} = \text{Rb}$	-2,925

Уравнение процесса	$E^{\circ}, \text{В}$
<b>С в и н ц</b>	
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Pb}$	-0,125
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,468
$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^{-} = \text{Pb}^{2+}$	1,694
<b>С е л е н</b>	
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,741
$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-} = \text{Se} + 6\text{OH}^{-}$	-0,366
$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} = \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^{-}$	0,031
<b>С е р а</b>	
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^{-}$	-0,936
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^{-} = \text{S} + 8\text{OH}^{-}$	-0,75
$\text{S} + 2\text{e}^{-} = \text{S}^{2-}$	-0,447
$\text{HSO}_3^{-} + 5\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,00
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,138
$\text{S} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{H}_2\text{S}(\text{p})$	0,141
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^{+} + 8\text{e}^{-} = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,149
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,172
$\text{S} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{H}_2\text{S}(\text{r})$	0,174
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,22
$\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-} = \text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,231
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^{+} + 8\text{e}^{-} = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,311
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-} = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,357
$\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,45
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,500
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^{-} = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,010
<b>С е р е б р о</b>	
$\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} = \text{Ag}$	0,799

Уравнение процесса	$E^{\circ}, \text{В}$
С к а н д и й $\text{Sc}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Sc}$	-2,08
С т р о н ц и й $\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Sr}$	-2,888
С у р ь м а $\text{SbO}_2^{-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^{-} = \text{Sb} + 4\text{OH}^{-}$ $\text{SbO}_2^{-} + 4\text{H}^{+} + 3\text{e}^{-} = \text{Sb} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,675 0,446
Т а л л и й $\text{Tl}^{+} + \text{e}^{-} = \text{Tl}$ $\text{Tl}^{3+} + 2\text{e}^{-} = \text{Tl}^{+}$	-0,336 1,252
Т е л л у р $\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-} = \text{Te} + 6\text{OH}^{-}$ $\text{TeO}_4^{2-} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{TeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0,415 0,892
Т е х н е ц и й $\text{Tc}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Tc}$	0,4
Т и т а н $\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^{-} = \text{Ti}$ $\text{Ti}^{3+} + 3\text{e}^{-} = \text{Ti}$ $\text{TiF}_6^{2-} + 4\text{e}^{-} = \text{Ti} + 6\text{F}^{-}$ $\text{Ti}^{4+} + 4\text{e}^{-} = \text{Ti}$ $\text{Ti}^{3+} + \text{e}^{-} = \text{Ti}^{2+}$ $\text{Ti}^{4+} + \text{e}^{-} = \text{Ti}^{3+}$ $\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^{+} + \text{e}^{-} = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	-1,63 -1,21 -1,19 -0,88 -0,369 -0,04 0,099
У г л е р о д $\text{CO}_2 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} = \text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,106 0,475

Уравнение процесса	$E^{\circ}, \text{В}$
Ф о с ф о р	
$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,89
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,39
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{P} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,383
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28
Ф т о р	
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	2,87
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{HF}(\text{p})$	3,06
Х л о р	
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{ClO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,481
$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	0,421
$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	0,56
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,622
$\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	0,77
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,89
$\text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,175
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1,359
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,388
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,50
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,584
Х р о м	
$\text{Cr}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Cr} + 2\text{OH}^-$	-1,355
$\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-} + \text{e}^- = \text{Cr}(\text{OH})_2 + 4\text{OH}^-$	-1,050
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,91
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,744
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,424
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr}(\text{OH})_6^{3-} + 2\text{OH}^-$	-0,165
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^-$	-0,13

Уравнение процесса	$E^{\circ}$ , В
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,11
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,36
$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,477
Цезий $\text{Cs}^+ + \text{e}^- = \text{Cs}$	-2,923
Цинк $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,26
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0,76
Цирконий $\text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^- = \text{Zr}$	-1,55



# IUPAC Periodic Table

1 <b>H</b> hydrogen 1.00794 (7.00392)																
3 <b>Li</b> lithium 6.94 (6.939, 6.961)	2 <b>Be</b> beryllium 9.012		Key: atomic number <b>Symbol</b> name atomic mass (in brackets) standard atomic weight													
11 <b>Na</b> sodium 22.990	12 <b>Mg</b> magnesium 24.304 (24.304, 24.307)															
19 <b>K</b> potassium 39.098	20 <b>Ca</b> calcium 40.078(4)		21 <b>Sc</b> scandium 44.956		22 <b>Ti</b> titanium 47.867		23 <b>V</b> vanadium 50.942		24 <b>Cr</b> chromium 51.996		25 <b>Mn</b> manganese 54.938		26 <b>Fe</b> iron 55.845(2)		27 <b>Co</b> cobalt 58.933	
37 <b>Rb</b> rubidium 85.468	36 <b>Sr</b> strontium 87.62		39 <b>Y</b> yttrium 88.906		40 <b>Zr</b> zirconium 91.224(2)		41 <b>Nb</b> niobium 92.906		42 <b>Mo</b> molybdenum 95.95		43 <b>Tc</b> technetium		44 <b>Ru</b> ruthenium 101.07(2)		45 <b>Rh</b> rhodium 102.91	
55 <b>Cs</b> caesium 132.91	56 <b>Ba</b> barium 137.33		57-71 lanthanoids		72 <b>Hf</b> hafnium 178.49(2)		73 <b>Ta</b> tantalum 180.95		74 <b>W</b> tungsten 183.84		75 <b>Re</b> rhenium 186.21		76 <b>Os</b> osmium 190.23(2)		77 <b>Ir</b> iridium 192.22	
87 <b>Fr</b> francium	88 <b>Ra</b> radium		89-103 actinoids		104 <b>Rf</b> rutherfordium		105 <b>Db</b> dubnium		106 <b>Sg</b> seaborgium		107 <b>Bh</b> bohrium		108 <b>Hs</b> hassium		109 <b>Mt</b> meitnerium	



57 <b>La</b> lanthanum 138.91	58 <b>Ce</b> cerium 140.12	59 <b>Pr</b> praseodymium 140.91	60 <b>Nd</b> neodymium 144.24	61 <b>Pm</b> promethium	62 <b>Sm</b> samarium 150.36(8)
89 <b>Ac</b> actinium	90 <b>Th</b> thorium 232.04	91 <b>Pa</b> protactinium 231.04	92 <b>U</b> uranium 238.03	93 <b>Np</b> neptunium	94 <b>Pu</b> plutonium

For notes and updates to this table, see [www.iupac.org](http://www.iupac.org). This version is dated  
Copyright © 2018 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry

Periodic table of elements [электронный ресурс]:  
<https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/> [доступно  
на 27.12.2018]).

## of the Elements

										18 2 He helium 4.0026					
										15	16	17			
										7 N nitrogen 14.006, 14.007	8 O oxygen 15.999, 16.003	9 F fluorine 18.998	10 Ne neon 20.180		
										13 Al aluminium 26.982	14 Si silicon 28.086, 28.086	15 P phosphorus 30.974	16 S sulfur 32.059, 32.07	17 Cl chlorine 35.446, 35.457	18 Ar argon 36.96, 36.963
10	11	12													
28 Ni nickel 58.69	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.723	32 Ge germanium 72.630(8)	33 As arsenic 74.922	34 Se selenium 78.971(8)	35 Br bromine 79.904, 79.907	36 Kr krypton 83.799(2)							
46 Pd palladium 106.42	47 Ag silver 107.87	48 Cd cadmium 112.41	49 In indium 114.82	50 Sn tin 118.71	51 Sb antimony 121.76	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.90	54 Xe xenon 131.29							
78 Pt platinum 195.08	79 Au gold 196.97	80 Hg mercury 200.59	81 Tl thallium 204.38, 204.38	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 208.98	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon							
110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganeson							

63 Eu europium 151.96	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.93	66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.93	68 Er erbium 167.26	69 Tm thulium 168.93	70 Yb ytterbium 173.05	71 Lu lutetium 174.97
95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium

ad 1 December 2018.  
industry.



# Периодическая система

		Г				
		I	II	III	IV	V
П е р и о д ы	1	1 <b>H</b> 1,008 Водород				
	2	3 <b>Li</b> 6,94 Литий	4 <b>Be</b> 9,01 Бериллий	5 10,81 <b>B</b> Бор	6 12,01 <b>C</b> Углерод	7 14,00 <b>N</b> Азот
	3	11 <b>Na</b> 22,99 Натрий	12 <b>Mg</b> 24,31 Магний	13 26,98 <b>Al</b> Алюминий	14 28,09 <b>Si</b> Кремний	15 30,97 <b>P</b> Фосфор
	4	19 <b>K</b> 39,10 Калий	20 <b>Ca</b> 40,08 Кальций	21 <b>Sc</b> 44,96 Скандий	22 <b>Ti</b> 47,90 Титан	23 <b>V</b> 50,94 Ванадий
		29 63,55 <b>Cu</b> Медь	30 65,39 <b>Zn</b> Цинк	31 69,72 <b>Ga</b> Галлий	32 72,59 <b>Ge</b> Германий	33 74,92 <b>As</b> Мышьяк
	5	37 <b>Rb</b> 85,47 Рубидий	38 <b>Sr</b> 87,62 Стронций	39 <b>Y</b> 88,91 Иттрий	40 <b>Zr</b> 91,22 Цирконий	41 <b>Nb</b> 92,91 Ниобий
		47 107,87 <b>Ag</b> Серебро	48 112,41 <b>Cd</b> Кадмий	49 114,82 <b>In</b> Индий	50 118,69 <b>Sn</b> Олово	51 121,75 <b>Sb</b> Сурьма
	6	55 <b>Cs</b> 132,91 Цезий	56 <b>Ba</b> 137,33 Барий	57 <b>La</b> * 138,91 Лантан	72 <b>Hf</b> 178,49 Гафний	73 <b>Ta</b> 180,95 Тантал
		79 196,97 <b>Au</b> Золото	80 200,59 <b>Hg</b> Ртуть	81 204,38 <b>Tl</b> Таллий	82 207,2 <b>Pb</b> Свинец	83 208,98 <b>Bi</b> Висмут
	7	87 <b>Fr</b> [223] Франций	88 <b>Ra</b> 226 Радий	89 <b>Ac</b> ** [227] Актиний	104 <b>Rf</b> [261] Резерфордий	105 <b>Db</b> [262] Дубний
		111 [280] <b>Rg</b> Рентгений	112 [285] <b>Cn</b> Коперниций	113 [286] <b>Nh</b> Нихоний	114 [289] <b>Fl</b> Флеровий	115 [290] <b>Mc</b> Московский

\* Ланта

58 <b>Ce</b> 140 Церий	59 <b>Pr</b> 141 Прозеодим	60 <b>Nd</b> 144 Неодим	61 <b>Pm</b> [145] Прометий	62 <b>Sm</b> 150 Самарий	63 <b>Eu</b> 152 Европий	64 <b>Gd</b> 157 Гадолиний
------------------------------	----------------------------------	-------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	----------------------------------

\*\* АКТИ

90 <b>Th</b> 232 Торий	91 <b>Pa</b> 231 Протактиний	92 <b>U</b> 238 Уран	93 <b>Np</b> 237 Нептуний	94 <b>Pu</b> [244] Плутоний	95 <b>Am</b> [243] Америций	96 <b>Cm</b> [247] Курий
------------------------------	------------------------------------	----------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------

химических элементов Д. И. Менделеева

г р у п п ы						
VI	VII	VIII				
	(H)				2	He 4,00 Гелий
8 16,00 O Кислород	9 19,00 F Фтор				10	Ne 20,18 Неон
16 32,06 S Сера	17 35,45 Cl Хлор				18	Ar 39,95 Аргон
24 52,00 Cr Хром	25 54,94 Mn Марганец	26 55,85 Fe Железо	27 58,93 Co Кобальт	28 58,69 Ni Никель		
34 78,96 Se Селен	35 79,90 Br Бром				36	Kr 83,80 Криптон
42 95,94 Mo Молибден	43 98,91 Tc Технеций	44 101,07 Ru Рутений	45 102,91 Rh Родий	46 106,42 Pd Палладий		
52 127,60 Te Теллур	53 126,90 I Иод				54	Xe 131,29 Ксенон
74 183,85 W Вольфрам	75 186,21 Re Рений	76 190,2 Os Осмий	77 192,22 Ir Иридий	78 195,08 Pt Платина		
84 [209] Po Полоний	85 [210] At Астат				86	Rn [222] Радон
106 Sg [266] Сиборгий	107 Bh [264] Борий	108 Hs [269] Хассий	109 Mt [268] Мейтнерий	110 Ds [271] Дармштадтий		
116 [293] Lv Ливерморий	117 [294] Ts Теннесси				118	Og [294] Оганесон

# ноиды

65 Tb 159 Тербий	66 Dy 162,5 Диспрозий	67 Ho 165 Гольмий	68 Er 167 Эрбий	69 Tm 169 Тулий	70 Yb 173 Иттербий	71 Lu 175 Лютеций
------------------------	-----------------------------	-------------------------	-----------------------	-----------------------	--------------------------	-------------------------

# ноиды

97 Bk [247] Берклий	98 Cf [251] Калифорний	99 Es [252] Эйнштейний	100 Fm [257] Фермий	101 Md [258] Менделеев	102 No [259] Нобелий	103 Lr [262] Лоуренсий
---------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------	------------------------------	----------------------------	------------------------------

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

**Акцептор** 44

**Атом** 5, 6

– возбужденное состояние 8, 11

– основное состояние 8, 11

– радиус 15

– сродство к электрону 19

– электронная конфигурация 11

– электроотрицательность 20

– энергия ионизации 17

**Атомное ядро** 5

**Валентность** 45

**Валентные возможности элементов** 45

**Валентный угол** 43

**Вещества**

– диамагнитные 59

– парамагнитные 59

**Водородный показатель pH** 180

**Волновая функция** 7

**Восстановитель** 242

**Гидролиз**

– ионных соединений 213

– ковалентных соединений 218

**Группы элементов** 14

**Диаграмма (схема)**

– молекулярных орбиталей 56, 58

– энергетическая АО 11

– многоэлектронного

атома 26

– энтальпийная 136, 138

**Дипольный момент связи** 49

**Дисперсные системы** 84

**Длина связи** 43

**Доля**

– массовая 87

– мольная 90

**Донор** 44

**Закон**

– Гесса 117

– действующих масс 172

– периодический

Д. И. Менделеева 13

– разбавления Оствальда 179

– Рауля 92

– термодинамики первый 115

– термодинамики второй 115, 122

– термодинамики третий 115, 122

**Изотопы** 6

Ионное произведение воды 180

**Квантование энергии** 6

Коллигативные свойства 92

Константа

– Больцмана 121

– гидролиза 215

– диссоциации

(ионизации) кислоты 176

– диссоциации

(ионизации) основания 178

– криоскопическая 94, 95

– химического равновесия 172

– эбулиоскопическая 93, 94

Концентрация

– массовая доля 87

– мольная доля 90

– моляльная 90

– молярная 87

– молярная концентрация химического эквивалента (нормальность) 89

– процентная 87

– раствора 86

– равновесная 171, 172

Корпускулярно-волновой

дуализм 7

Кристаллизационная вода 82

Кристаллогидраты 82

Кристаллы

– атомные 80

– ионные 81

– молекулярные 80

**Лантаноидное сжатие** 16

**Магнитные свойства**

молекулы 59

Метод

– валентных связей 43

– молекулярных орбиталей 43, 55

Механизм образования связи

– донорно-акцепторный 44

– обменный 44

Модель отталкивания

валентных электронных пар 50

Молекула

– гомоядерная 56

– неполярная 49

– полярная 49

Моль 87

**Нейтроны** 5

Неэлектролиты 175

**Окислитель** 242

Орбиталь

– атомная 7

– вырожденная 10

– молекулярная 55

– – пи 55

– – разрыхляющая 55

– – связывающая 55

– – сигма 55

Осмотическое давление 95

**Периодическая система элементов** 13

– группа 14

– период 13

– подгруппа 14

Полярность

– молекулы 50, 68

– химической связи 49

Порядок связи 49, 57

Потенциал

– окислительно-восстановительный 246

– стандартный электродный 246

– электродный 245

Правило

– В. М. Ключковского 12

– Хунда 12

Принцип

– Ле Шателье 173, 174

– наименьшей энергии 11

– неопределенности 7

– Паули 12

Произведение растворимости 181

Пространственная конфигурация  
молекул 50

Протоны 5

Процесс

– восстановления 242

– несамопроизвольный 121

– окисления 242

– самопроизвольный 121

**Радиус**

– атомный 15

– орбитальный 15

Раствор

– газовый 85

– жидкий 85

– истинный 84, 85

– коллоидный 84

– концентрированный 86

- насыщенный 86
- ненасыщенный 86
- пересыщенный 86
- разбавленный 86
- твердый 85
- Растворимость вещества 85
- Растворитель 85
- Реакция
  - гидролиза 213
  - ионного обмена 210
  - необратимая 170
  - обратимая 170
  - окислительно-восстановительная 242
  - экзотермическая 116
  - эндотермическая 116
- Связь**
  - дельта 47, 48
  - длина 43
  - ковалентная 43, 44
  - направленность 45, 47
  - насыщаемость 45
  - неполярная 49
  - пи 47, 48, 49
  - полярная 49
  - порядок 49, 57
  - сигма 47, 48, 49
  - энергия 43
- Семейства элементов 14
- Сродство к электрону 19
- Стандартная температура 117
- Стандартное состояние вещества 117
- Степень гидролиза 215
- Степень диссоциации 175
- Степень окисления элемента 240
- Термодинамическая система**
  - закрытая 114, 126
  - изолированная 114, 122
  - открытая 114
- Типические элементы 14, 15
- Титр раствора 90
- Уравнение Нернста 246**
- Фактор**
  - энтальпийный 127
  - энтропийный 127
- Химическое равновесие 171**



<b>Число</b>	Электроотрицательность 20
– Авогадро 8, 87	– по Полингу 21
– главное квантовое 8	Эндотермические соединения 120
– координационное 48	Энергия
– магнитное квантовое 10	– Гиббса 126
– магнитное спиновое квантовое 11	– Гиббса образования вещества
– массовое 6	стандартная 129
– орбитальное квантовое 8	– Гиббса реакции стандартная 129
– эквивалентности 89	– диссоциации молекулы 43
	– ионизации атома 17
Экзотермические соединения 120	– ионизации молекулы 58
Электродвижущая сила 249	– связи 43
Электролиты 175	Энтальпия 115
Электронная конфигурация	– образования вещества
– атома 11	стандартная 119
– молекулы 70, 72, 73	– сгорания вещества
Электронная оболочка 5	стандартная 119
Электронная пара	– реакции стандартная 119
– несвязывающая 46, 50, 54	Энтропия 121
– связывающая 43, 50	– вещества стандартная 122
Электроны 6	– реакции стандартная 125
– валентные 14	

## УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

АО	– атомная орбиталь
ВЭП	– валентные электронные пары
к.ч.	– координационное число
МВС	– метод валентных связей
МО	– молекулярная орбиталь
НЭП	– несвязывающая (неподеленная) электронная пара
П1	– приложение 1 (и т.д.)
ПР	– произведение растворимости
ПС	– порядок связи
РМО	– разрыхляющая молекулярная орбиталь
СМО	– связывающая молекулярная орбиталь
СЭП	– связывающая электронная пара
ЭДС	– электродвижущая сила
ЭО	– электроотрицательность

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение .....</b>	<b>3</b>
<b>Глава 1. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН .....</b>	<b>5</b>
1.1. Ядерная модель атома. Электронная оболочка атома.....	5
1.2. Основные представления квантовой механики.....	6
1.3. Квантовые числа.....	8
1.4. Электронные конфигурации атомов элементов Периодической системы элементов Д. И. Менделеева.....	11
1.5. Периодический закон и структура Периодической системы элементов Д. И. Менделеева.....	13
1.6. Периодические изменения некоторых свойств атомов химических элементов.....	15
1.6.1. Атомные радиусы.....	15
1.6.2. Энергия ионизации и сродство к электрону.....	17
1.6.3. Электроотрицательность.....	20
<i>Практика к главе 1.....</i>	<i>22</i>
Примеры решения заданий к разделу 1.3.....	22
Примеры решения заданий к разделу 1.4.....	26
Примеры решения заданий к разделу 1.5.....	29
Примеры решения заданий к разделу 1.6.....	31
<i>Самостоятельная работа к главе 1.....</i>	<i>33</i>
Вопросы и задания к разделам 1.3 – 1.4.....	33
Вопросы и задания к разделам 1.5 – 1.6.....	37
<b>Глава 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....</b>	<b>41</b>
2.1. Природа химической связи. Некоторые параметры молекулы.....	42
2.2. Метод валентных связей.....	43
2.2.1. Свойства ковалентной связи.....	45

2.2.2. неполярные и полярные молекулы.....	49
2.2.3. Пространственная конфигурация молекул и модель отталкивания валентных электронных пар ...	50
2.3. Метод молекулярных орбиталей.....	55
2.3.1. Двухатомные гомоядерные молекулы элементов 1-го и 2-го периодов.....	56
2.3.2. Энергия ионизации молекулы.....	58
2.3.3. Магнитные свойства молекулы.....	59
<i>Практика к главе 2</i> .....	59
Примеры решения заданий к разделу 2.2.....	59
Примеры решения заданий к разделу 2.3.....	69
<i>Самостоятельная работа к главе 2</i> .....	75
Вопросы и задания к разделу 2.2.....	75
Вопросы и задания к разделу 2.3.....	77
<b>Глава 3. АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ</b> .....	79
3.1. Кристаллы. Кристаллогидраты.....	80
3.2. Дисперсные системы.....	84
3.2.1. Жидкие растворы.....	85
3.2.2. Различные способы выражения концентрации растворов.....	86
3.3. Коллигативные свойства растворов.....	92
<i>Практика к главе 3</i> .....	96
Примеры решения задач к разделу 3.2.2.....	96
Примеры решения задач к разделу 3.3.....	104
<i>Самостоятельная работа к главе 3</i> .....	108
Задачи к разделу 3.2.2.....	108
Задачи к разделу 3.3.....	112
<b>Глава 4. ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ</b> .....	114
4.1. Термодинамика химических процессов. Энергетика химических реакций и фазовых превращений.....	114
4.1.1. Первый закон термодинамики. Энтальпия.	

Тепловой эффект химической реакции.....	115
4.1.2. Стандартное состояние вещества. Стандартное изменение энтальпии химической реакции.....	117
4.1.3. Закон Гесса и следствия из него. Стандартная энтальпия образования вещества.....	117
4.2. Направление химической реакции.....	121
4.2.1. Энтропия. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы.	
Второй и третий законы термодинамики.....	121
4.2.2. Стандартная энтропия вещества.....	122
4.2.3. Вычисление стандартной энтропии химической реакции.....	125
4.2.4. Энергия Гиббса и направление химического процесса в закрытой системе.....	126
4.2.5. Влияние энтальпийного и энтропийного факторов на направление химического процесса.....	127
4.2.6. Вычисление стандартной энергии Гиббса химической реакции .....	129
<i>Практика к главе 4</i> .....	130
Примеры решения задач к разделу 4.1.....	130
Примеры решения задач к разделам 4.2.1 – 4.2.3.....	145
Примеры решения задач к разделам 4.2.4 – 4.2.6.....	149
<i>Самостоятельная работа к главе 4</i> .....	154
Вопросы и задания к разделу 4.1.....	154
Вопросы и задания к разделам 4.2.1 – 4.2.3.....	163
Вопросы и задания к разделам 4.2.4 – 4.2.6.....	166
<b>Глава 5. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ</b> .....	170
5.1. Закон действующих масс. Константа химического равновесия.....	172
5.2. Смещение химического равновесия.	
Принцип Ле Шателье.....	173

5.3. Равновесие в растворах электролитов.....	175
5.3.1. Диссоциация слабых электролитов .....	176
5.3.2. Закон разбавления Оствальда .....	179
5.3.3. Диссоциация воды. рН растворов .....	179
5.4. Произведение растворимости .....	181
<i>Практика к главе 5</i> .....	183
Примеры решения заданий к разделам 5.1 – 5.2.....	183
Примеры решения заданий к разделу 5.3.....	190
Примеры решения задач к разделу 5.4.....	194
<i>Самостоятельная работа к главе 5</i> .....	202
Вопросы и задания к разделам 5.1 – 5.2.....	202
Вопросы и задания к разделу 5.3.....	205
Задачи к разделу 5.4.....	208
<b>Глава 6. РЕАКЦИИ БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ</b> .....	210
6.1. Реакции ионного обмена.....	210
6.2. Гидролиз.....	213
6.2.1. Гидролиз ионных соединений (солей).....	213
6.2.2. Гидролиз ковалентных соединений.....	218
6.2.3. Смещение равновесия гидролиза.....	218
<i>Практика к главе 6</i> .....	220
Примеры решения заданий к разделу 6.2.....	220
<i>Самостоятельная работа к главе 6</i> .....	235
Вопросы и задания к разделу 6.2.....	235
<b>Глава 7. РЕАКЦИИ С ИЗМЕНЕНИЕМ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ</b> .....	240
7.1. Степень окисления элемента.....	240
7.2. Окислительно-восстановительные реакции.....	242
7.3. Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.....	243
7.4. Направление окислительно-восстановительных реакций. ...	245

7.4.1. Окислительно-восстановительные потенциалы...	245
7.4.2. Выбор направления протекания полуреакций.....	247
7.4.3. Электродвижущая сила окислительно-восстановительного процесса и ее взаимосвязь с энергией Гиббса.....	249
<i>Практика к главе 7.....</i>	250
Примеры решения заданий к разделам 7.1 – 7.3.....	250
Примеры решения заданий к разделу 7.4.....	260
<i>Самостоятельная работа к главе 7.....</i>	269
Вопросы и задания к разделам 7.1 – 7.4.....	269
<b>Литература.....</b>	284
<b>Приложение.....</b>	286
Таблица П1      Фундаментальные физические постоянные.....	286
Таблица П2      Буквы греческого алфавита.....	286
Таблица П3      Соотношения с единицами СИ некоторых применяемых единиц.....	287
Таблица П4      Десятичные приставки к названиям единиц .....	287
Таблица П5      Энергии ионизации атомов и ионов .....	288
Таблица П6      Интервалы длин волн, спектральная область поглощаемого света и наблюдаемый цвет соединения.....	291
Таблица П7      Растворимость неорганических веществ в воде при $T = 298 \text{ K}$ .....	292
Таблица П8      Энергии связей* $E_{\text{св}}$ ( $\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}$ ) и межъядерные расстояния (длины связей) $d$ двухатомных молекул и ионов.....	293
Таблица П9      Энергия ионизации $E_{\text{и}}$ молекул.....	294
Таблица П10      Термодинамические константы некоторых веществ.....	295
Таблица П11      Энергия ионных решеток $\Delta H_{\text{кр. реш}}^{\circ}$ .....	304
Таблица П12      Эбулиоскопическая ( $E$ ) и криоскопическая ( $K$ )	

	постоянные некоторых растворителей.....	304
Таблица П13	Константы диссоциации некоторых кислот $K_a$ при температуре 298,15 К.....	305
Таблица П14	Константы диссоциации некоторых оснований $K_b$ при температуре 298,15 К.....	308
Таблица П15	Произведение растворимости малорастворимых веществ.....	309
Таблица П16	Стандартные электродные потенциалы $E^0$ некоторых окислительно-восстановительных систем в водных растворах при $T = 298\text{ К}$ (по отношению к стандартному водородному электроду).....	310
Таблица П17	IUPAC Periodic Table of the Elements .....	320
Таблица П18	Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева.....	322
<b>Предметный указатель</b> .....		324
<b>Условные сокращения</b> .....		329



УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

*Нурия Шайхулисламовна Мифтахова  
Тамара Петровна Петрова*

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ  
ХИМИЯ  
ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

*Редактор Л. Г. Шевчук  
Дизайн обложки А. Э. Мифтахова*

Подписано в печать 19.09.2019

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

19,53 усл. печ. л.

21,0 уч.-изд. л.

Тираж 300 экз.

Заказ

Издательство Казанского национального исследовательского  
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального  
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68