

УНИВЕРСИТЕТЫ РОССИИ

А. И. Апарнев, Л. И. Афонина

# ОБЩАЯ ХИМИЯ

СБОРНИК ЗАДАНИЙ  
С ПРИМЕРАМИ РЕШЕНИЙ

2-е издание



НОВОСИБИРСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

**ЮРАЙТ**  
издательство  
biblio-online.ru

**А. И. Апарнев, Л. И. Афоина**

# **ОБЩАЯ ХИМИЯ СБОРНИК ЗАДАНИЙ С ПРИМЕРАМИ РЕШЕНИЙ**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ВУЗОВ**

**2-е издание, исправленное и дополненное**

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» [urait.ru](http://urait.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

**Москва • Юрайт • 2022**

УДК 54(075.8)

ББК 24.1я73

А76

**Авторы:**

**Апарнев Александр Иванович** — доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и химической технологии механико-технологического факультета Новосибирского государственного технического университета;

**Афониная Любовь Игоревна** — кандидат химических наук, доцент кафедры химии и химической технологии механико-технологического факультета Новосибирского государственного технического университета.

**Рецензенты:**

*Юхин Ю. М.* — доктор химических наук, профессор;

*Шевницына Л. В.* — кандидат технических наук, доцент.

**Апарнев, А. И.**

А76      Общая химия. Сборник заданий с примерами решений : учебное пособие для вузов / А. И. Апарнев, Л. И. Афониная. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 127 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-09072-7

Настоящее учебное пособие охватывает основные разделы общей химии: химический эквивалент, окислительно-восстановительные реакции в растворах, энергетика и направление химических процессов, химическое равновесие, растворы, коллоидные системы, электрохимические процессы.

Каждый раздел содержит краткое теоретическое введение, примеры решения задач и задания для самостоятельного решения.

Книга дополнена приложениями, которые помогут студентам освоить материалы учебного пособия.

УДК 54(075.8)

ББК 24.1я73

ISBN 978-5-534-09072-7

© Апарнев А. И., Афониная Л. И., 2013

© Апарнев А. И., Афониная Л. И., 2017,  
с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2022

## Оглавление

<b>Введение.....</b>	<b>5</b>
<b>1. Химический эквивалент.....</b>	<b>7</b>
<i>Примеры решения задач.....</i>	<i>9</i>
<i>Задания для самостоятельного решения.....</i>	<i>12</i>
<b>2. Окислительно-восстановительные реакции в растворах.....</b>	<b>14</b>
<i>Задания для самостоятельного решения.....</i>	<i>20</i>
<b>3. Энергетика и направление химических процессов .....</b>	<b>22</b>
3.1. Химическая термодинамика .....	22
<i>Примеры решения задач.....</i>	<i>27</i>
<i>Задание для самостоятельного решения .....</i>	<i>34</i>
3.2. Химическая кинетика. Химическое равновесие .....	36
<i>Примеры решения задач.....</i>	<i>43</i>
<i>Задания для самостоятельного решения.....</i>	<i>49</i>
<b>4. Растворы электролитов. Гидролиз солей.....</b>	<b>52</b>
<i>Примеры решения задач.....</i>	<i>57</i>
<i>Задания для самостоятельного решения.....</i>	<i>64</i>
<b>5. Коллигативные свойства растворов .....</b>	<b>69</b>
<i>Примеры решения задач.....</i>	<i>71</i>
<i>Задания для самостоятельного решения.....</i>	<i>75</i>
<b>6. Дисперсные системы.....</b>	<b>81</b>
Классификация дисперсных систем .....	81
Методы получения коллоидных систем .....	83
Строение коллоидных частиц.....	85
Устойчивость коллоидных систем .....	86
<i>Задания для самостоятельного решения.....</i>	<i>88</i>
<b>7. Электрохимические процессы.....</b>	<b>93</b>
Последовательность процессов на электродах при электролизе растворов электролитов с инертными и растворимыми электродами .....	97

Примеры решения задач.....	99
Задания для самостоятельного решения.....	105
Гальванический элемент .....	105
Электролиз водных растворов электролитов.....	107
<b>Рекомендуемая литература .....</b>	<b>110</b>
<b>Новые издания по дисциплине «Общая химия» и смежным дисциплинам .....</b>	<b>111</b>
<b>Приложения .....</b>	<b>114</b>
Приложение 1. Термодинамические характеристики некоторых веществ при $T = 298\text{ K}$ .....	114
Приложение 2. Значения констант диссоциации некоторых кислот и оснований .....	117
Приложение 3. Произведение растворимости пр некоторых малорастворимых электролитов при $T = 298\text{ K}$ .....	119
Приложение 4. Температуры кипения, $T_{\text{кип}}$ , кристаллизации, $T_{\text{кр}}$ , криоскопическая, $K_{\text{кр}}$ , и эбуллиоскопическая, $K_{\text{эб}}$ , постоянные некоторых чистых растворителей .....	120
Приложение 5. Стандартные электродные потенциалы электродов $E^\circ$ при $T = 298\text{ K}$ .....	121
Приложение 6. Растворимость веществ в воде .....	125

## Введение

Настоящее учебное пособие охватывает основные разделы программы дисциплины «Химия»: химический эквивалент, окислительно-восстановительные реакции в растворах, энергетика и направление химических процессов, химическое равновесие, растворы, коллоидные системы, электрохимические процессы.

Каждый раздел содержит краткое теоретическое введение, примеры решения задач и задания для самостоятельного (индивидуального) выполнения. Изучив теорию соответствующего раздела курса по рекомендуемой литературе (учебнику, пособию, лекции), студент закрепляет материал самостоятельным решением задач.

Для упрощения поиска справочных величин пособие содержит необходимые для этого сведения в приложении.

При оформлении решения задачи необходимо записать соответствующие уравнения химических реакций, расчетные формулы, числовые значения, размерность полученных величин, а также привести мотивировку решения.

В результате изучения курса студент должен освоить:

### ***трудовые действия***

- владения способами составления уравнений химических реакций;

- методами решения расчетных задач;
- навыками работы с химическими реактивами;

### ***необходимые умения***

- рассчитывать основные термодинамические функции состояния системы;

- вычислять равновесные концентрации продуктов реакции исходных веществ;

- прогнозировать реакционную способность химических соединений;

- смещать равновесия в растворах электролитов;

***необходимые знания***

- основных понятий и разделов общей химии;
- основных процессов, протекающих в водных растворах;
- коллигативных свойств растворов;
- строения и свойств коллоидных частиц;
- основных свойств химических элементов и их соединений.



# 1. ХИМИЧЕСКИЙ ЭКВИВАЛЕНТ

При протекании химических реакций определенная масса одного элемента реагирует с равноценной эквивалентной массой другого элемента. Такие массы элементов называются эквивалентами.

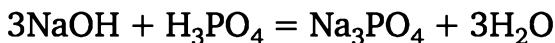
*Эквивалент (Э)* — это реальная или условная частица вещества, способная соединить (или заместить) 1 моль ионов водорода в реакциях присоединения и замещения (или ионо-обменных реакциях), или принять (отдать) 1 моль электронов в окислительно-восстановительных реакциях. Эквивалент — условная частица вещества, в  $z$  раз меньшая, чем соответствующая формульная единица простого или сложного вещества, является безразмерной величиной. Число  $z$  называют *числом эквивалентности*.

Обратную величину числа эквивалентности называют *фактором эквивалентности*  $f_k$  реагирующего вещества — это число, обозначающее, какая доля молекулы реагирующего вещества соответствует одному иону водорода или одному электрону, участвующему в химической реакции.

*Моль эквивалентов* — количество вещества, содержащего  $6,02 \cdot 10^{23}$  эквивалентов. Массу одного моля эквивалентов называют *молярной массой эквивалентов вещества* ( $M_{\text{эк}}$ ) — это отношение молярной массы вещества ( $M_v$ ) к числу эквивалентности  $z$ :

$$M_{\text{эк}} = \frac{M_v}{z}, [\text{г/моль}].$$

При определении молярной массы эквивалентов вещества необходимо исходить из конкретной реакции, в которой участвует данное вещество. Например, из уравнения реакции обмена





следует, что одному замещенному в кислоте иону водорода соответствует: одна молекула NaOH ( $z = 1, f_{\text{эк}} = 1$ ), одна молекула  $\text{H}_2\text{O}$  ( $z = 1, f_{\text{эк}} = 1$ ),  $1/3$  молекулы  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $z = 3, f_{\text{эк}} = 1/3$ ) и  $1/3$  молекулы  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ( $z = 3, f_{\text{эк}} = 1/3$ ). Молярные массы эквивалентов веществ составят:

$$M_{\text{эк}}(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{эк}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{3} = 32,67 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{M(\text{Na}_3\text{PO}_4)}{3} = 54,67 \text{ г/моль}.$$

Для расчета молярной массы эквивалентов кислот, оснований и солей используют следующие формулы:

$$M_{\text{эк}}(\text{кислоты}) = \frac{M_{\text{кислоты}}}{\text{основность}}; \quad M_{\text{эк}}(\text{основания}) = \frac{M_{\text{основания}}}{\text{кислотность}};$$

$$M_{\text{эк}}(\text{соли}) = \frac{M_{\text{соли}}}{B \cdot x},$$

где  $x$  — число катионов металла (или  $\text{NH}_4^+$ );  $B$  — валентность металла.

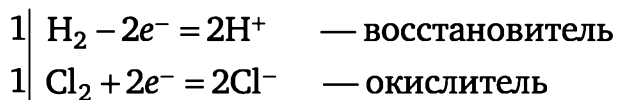
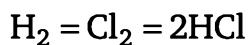
Для вычисления объема моля эквивалентов ( $V_{\text{эк}}$ ) газов необходимо знать число молей эквивалентов в одном моле газа. Так,  $M_{\text{эк}}(\text{H}_2) = 1 \text{ г/моль}$ , что в два раза меньше массы моля, следовательно, объем моля эквивалентов водорода в два раза меньше объема моля (при н.у.) и составит  $V_{\text{эк}}(\text{H}_2) = V_m : 2 = 11,2 \text{ л}$ . Аналогично  $M_{\text{эк}}(\text{O}_2) = 1/4 M(\text{O}_2) = 32 : 4 = 8 \text{ г/моль}$ , отсюда объем одного моля эквивалентов кислорода в четыре раза меньше его молярного объема и составляет 5,6 л.

Суть закона эквивалентов заключается в том, что вещества взаимодействуют друг с другом в эквивалентных соотношениях:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_{\text{эк}}(A)}{M_{\text{эк}}(B)}.$$

При постоянных температуре и давлении в химических реакциях газы реагируют между собой объемами молей эквивалентов (следствие из закона эквивалентов), например,

реакция окисления водорода  $H_2$  хлором  $Cl_2$  протекает по уравнению



Для данного случая закон эквивалентов выражается следующей зависимостью:

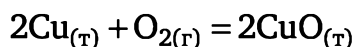
$$\frac{V_{H_2}}{V_{экH_2}} = \frac{V_{Cl_2}}{V_{экCl_2}}.$$

Для реагирующих веществ, находящихся в растворе, закон эквивалентов удобно представить в виде

$$c_{эк}(A)V(A) = c_{эк}(B)V(B),$$

где  $c_{эк}(A)$  и  $c_{эк}(B)$  — молярные концентрации эквивалентов растворов  $A$  и  $B$ , моль/л;  $V(A)$  и  $V(B)$  — объемы реагирующих веществ, л.

В практической химии встречаются случаи, когда одно из реагирующих веществ находится в твердом состоянии, а другое — в газообразном. Например, для реакции окисления металла кислородом



закон эквивалентов можно выразить формулой

$$\frac{m_{Cu}}{M_{экCu}} = \frac{V_{O_2}}{V_{экO_2}}, \text{ или в общем виде } \frac{m_A}{V_B} = \frac{M_{эк}(A)}{V_{эк}(B)}.$$

## Примеры решения задач

**Пример 1.** Идентифицируйте (определите) металл, если при растворении 0,1257 г металла в кислоте выделилось 50,42 мл водорода (н.у.) и образовался ион металла со степенью окисления +2.

**Решение.** Если одно из веществ находится в газообразном состоянии, то его количество выражают в объемных единицах, и тогда согласно закону эквивалентов получаем следующую зависимость:

$$\frac{m_{\text{Me}}}{V_{\text{H}_2}} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Me})}{V_{\text{эк}}(\text{H}_2)}.$$

В результате получаем:

$$\frac{0,1257}{0,05042} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Me})}{V_{\text{эк}}(\text{H}_2)},$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Me}) = 27,92 \text{ г/моль}.$$

Поскольку искомый металл проявляет степень окисления +2, его молярная масса составит:  $M_{\text{Me}} = M_{\text{эк}} \cdot n = 27,92 \cdot 2 = 55,84 \text{ г/моль}$ , где  $n$  — число отданных электронов металлом. Искомый металл — железо.

*Пример 2.* Какую массу цинка растворили в кислоте, если объем выделившегося водорода при  $T = 291 \text{ К}$  и парциальном давлении водорода  $97,83 \text{ кПа}$  равен  $113 \text{ мл}$ ?

*Решение.* Находим объем, который занимают  $113 \text{ мл}$  водорода при н.у. Согласно закону Менделеева-Клапейрона  $\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0}$  объем  $\text{H}_2$  при н.у. составит:

$$V_0 = \frac{PVT_0}{P_0 T} = \frac{113 \cdot 97,83 \cdot 273}{101,3 \cdot 291} = 103 \text{ мл}.$$

Зная, что молярная масса эквивалента цинка равна  $32,69 \text{ г/моль}$  и объем одного моля эквивалентов водорода при н.у. равен  $11,2 \text{ л}$ , по закону эквивалентов получим

$$m(\text{Zn}) = \frac{M_{\text{э}}(\text{Zn}) \cdot V(\text{H}_2)}{V_{\text{э}}(\text{H}_2)} = \frac{32,69 \cdot 103}{11200} = 0,3 \text{ г}.$$

Следовательно, в кислоте растворили  $0,3 \text{ г}$  цинка.

*Пример 3.* При сгорании металла образуется его оксид массой  $9,43 \text{ г}$ . Молярная масса эквивалента оксида металла равна  $17 \text{ г/моль}$ . Какая масса металла вступила в реакцию?

*Решение.* Исходя из того, что  $M_{\text{эк}}(\text{оксида металла}) = M_{\text{эк}}(\text{кислорода}) + M_{\text{эк}}(\text{металла})$ , рассчитываем молярную массу эквивалентов металла:

$$\begin{aligned} M_{\text{эк}}(\text{Me}) &= M_{\text{эк}}(\text{оксида металла}) - M_{\text{эк}}(\text{кислорода}) = \\ &= 17 - 8 = 9 \text{ г/моль}. \end{aligned}$$

По закону эквивалентов найдем количество металла, вступившего в реакцию:

$$\frac{m_{\text{металла}}}{m_{\text{оксида}}} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Me})}{M_{\text{эк}}(\text{оксида})}.$$

Откуда  $m_{\text{металла}} = 4,99$  г.

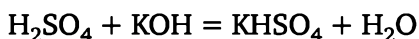
**Пример 4.** На нейтрализацию 1,96 г серной кислоты израсходовано 1,12 г гидроксида калия. Вычислить молярную массу эквивалента серной кислоты.

**Решение.** Находим, в каком мольном соотношении прореагировали вещества:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{1,96}{98} = 0,02 \text{ моль} ;$$

$$n(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})} = \frac{1,12}{56} = 0,02 \text{ моль} .$$

Следовательно, реакция протекает с образованием кислой соли по уравнению



Из уравнения реакции следует, что только один атом водорода в молекуле серной кислоты замещается на металл.

Следовательно,  $M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$  г/моль.

**Пример 5.** Металл образует два хлорида, содержащих соответственно 73,86 и 84,96 % (масс.) металла. Вычислите молярные массы эквивалентов металла в каждом соединении.

**Решение.** Вычислим содержание хлора в первом хлориде, приняв массу хлора за 100 %:

$$100 - 73,86 = 26,17 \%,$$

т. е. на 73,86 частей массы металла приходится 26,14 частей массы хлора или на 73,86 г металла приходится 26,14 г хлора.

Зная, что молярная масса эквивалента иона хлора равна 35,5 г/моль, определим молярную массу эквивалента металла в первом хлориде по закону эквивалентов:

$$\frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{Cl}^-}} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Me})}{M_{\text{эк}}(\text{Cl}^-)} ,$$

отсюда

$$M_{\text{эк}}(\text{Me}) = \frac{73,86 \cdot 35,5}{26,14} = 100,3 \text{ г/моль} .$$

Аналогично, на 84,96 г металла приходится 15,04 г хлора во втором хлориде. Молярная масса эквивалентов металла во втором хлориде тогда будет равна:

$$M_{\text{эк}}(\text{Me}) = \frac{84,96 \cdot 35,5}{15,04} = 200,5 \text{ г/моль} .$$

## Задания для самостоятельного решения

**Задание 1.** Рассчитайте молярную массу эквивалентов  $M_{\text{эк}}$  двухвалентного металла, если при его взаимодействии массой  $m_{\text{Ме}}$  (табл. 1) с кислотой выделяется водород объемом  $V(\text{H}_2)$ , измеренный при определенной температуре и давлении. Определите молярную массу и назовите металл.

Нормальные условия: температура 273 К, давление 101,325 кПа.

Таблица 1

Номер варианта	$m_{\text{Ме}}$ , г	$V(\text{H}_2)$ , мл	$T$ , °C	$P$ , Па	Номер варианта	$m_{\text{Ме}}$ , г	$V(\text{H}_2)$ , мл	$T$ , °C	$P$ , Па
1	1,172	438	17	98 640	16	1,493	564	18	97 960
2	0,5	508	20	98 515	17	0,835	513	19	98 610
3	0,512	315	21	99 090	18	0,606	617	17	97 430
4	0,2	510	19	105 551	19	1,192	212	17	98 711
5	0,755	138	18	96 400	20	1,57	438	17	98 640
6	2,536	712	19	98 700	21	0,3	814	18	98 640
7	1,085	674	20	97 900	22	0,175	108	17	97 430
8	1,57	971	25	10 000	23	1,44	316	18	98 025
9	0,905	337	16	98 740	24	1,186	245	19	99 010
10	1,0	207	19	98 840	25	0,473	492	24	97 780
11	0,432	444	23	98 525	26	0,94	580	20	98 500
12	2,314	510	21	98 640	27	0,505	105	17	97 600
13	0,464	288	20	97 960	28	1,557	600	19	96 390
14	0,312	836	17	10 000	29	1,647	297	16	97 030
15	3,726	735	25	105 800	30	0,5	306	18	98 670

**Задание 2.** На нейтрализацию кислоты массой  $m_{\text{кисл}}$  израсходовано некоторое количество гидроксида  $m_{\text{осн}}$  (табл. 2). Рассчитайте молярную массу эквивалентов кислоты и гидроксида. Напишите соответствующие молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

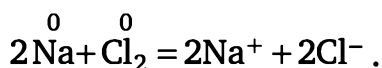
Таблица 2

Номер варианта	Кислота		Г гидроксид		Номер варианта	Кислота		Г гидроксид	
	фор- мула	m, г	фор- мула	m, г		фор- мула	m, г	фор- мула	m, г
1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,35	KOH	0,2	16	H <sub>2</sub> S	0,145	NaOH	0,34
2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,0486	NaOH	0,428	17	H <sub>2</sub> S	0,206	KOH	0,34
3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,49	NaOH	0,4	18	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,2	KOH	0,343
4	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,233	KOH	0,4	19	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,278	NaOH	0,34
5	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,49	KOH	0,56	20	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,4165	NaOH	0,34
6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,326	KOH	0,186	21	HCl	0,355	Ca(OH) <sub>2</sub>	0,37
7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,18	NaOH	0,147	22	HNO <sub>3</sub>	0,63	Ca(OH) <sub>2</sub>	0,37
8	HCl	0,312	Zn(OH) <sub>2</sub>	0,85	23	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0,82	KOH	0,56
9	HNO <sub>3</sub>	0,63	Zn(OH) <sub>2</sub>	0,497	24	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0,41	NaOH	0,4
10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,27	KOH	0,309	25	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	0,29	KOH	0,112
11	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,1225	KOH	0,14	26	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	0,58	NaOH	0,16
12	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,175	KOH	0,3	27	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,248	NaOH	0,16
13	HCl	0,78	Al(OH) <sub>3</sub>	0,833	28	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,16	KOH	0,29
14	HCl	0,337	Al(OH) <sub>3</sub>	0,24	29	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,124	NaOH	0,16
15	HCl	0,136	Al(OH) <sub>3</sub>	0,291	30	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,48	KOH	0,433

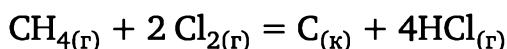
## 2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

Перераспределение химических связей, происходящее в процессе превращения одних веществ в другие, сопровождается изменением электронного состояния частиц — атомов, молекул, ионов, участвующих в реакции.

Изменение электронного состояния может явиться результатом практически полной передачи электронов от одних реагирующих частиц другим, тогда образуются или исчезают ионы:



Передача электрона может быть и неполной — меняется лишь полярность связей. Например, в реакции



вместо малополярных связей С—Н появляются сильнополярные связи Н—Cl.

Реакции, сопровождающиеся переносом электронов от одной частицы к другой, называются *окислительно-восстановительными* (ОВР). В процессе передачи электронов в ОВР участвуют два партнера: два вещества или две частицы, или два атома внутри одной частицы — *окислитель и восстановитель*.

Вещество (частица, атом, элемент), отдающее электроны, называется *восстановителем*; вещество, принимающее электроны, называется *окислителем*.

Окислителями могут быть любые вещества, содержащие элементы, способные понизить степень окисления, присоединив один или несколько электронов.

Восстановителями могут являться любые вещества, содержащие элементы, способные повысить степень окисления, отдав один или несколько электронов.



Степень окисления есть положительное или отрицательное число, которое по определенным правилам может быть приписано любому элементу в любом соединении и формально представляет собой гипотетический заряд на атоме этого элемента при допущении, что все гетероатомные химические связи чисто ионные.

Степень окисления (с. о.) определяется по следующим правилам.

1. Степень окисления элемента в простом веществе равна нулю.

2. Степень окисления элемента, находящегося в состоянии одноатомного иона, равна заряду этого иона.

3. В ковалентном соединении электронные пары связи полностью относят к более электроотрицательному элементу и степени окисления считают образующиеся при этом заряды.

4. Алгебраическая сумма степеней окисления всех элементов нейтральной молекулы равна нулю, в сложном ионе — заряду иона.

*При этом нужно помнить:*

1) *фтор*, как самый электроотрицательный элемент, всегда имеет с.о.  $-1$ ;

2) *кислород* имеет с.о.  $-2$ , за исключением: а) *фторидов*, в которых его с.о. положительна; б) *пероксида водорода* и его производных, в которых с.о. кислорода равна  $-1$ ;

3) *водород* в соединениях с неметаллами имеет с.о.  $+1$ , а в соединениях с активными металлами —  $-1$ ;

4) *щелочные металлы* во всех соединениях имеют с.о.  $+1$ , *щелочноземельные металлы* —  $+2$ ;

5) *положительная степень окисления элемента* не может превышать числа валентных электронов;

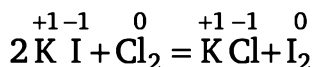
6) *отрицательная степень окисления* нехарактерна для *s*- и *d*-элементов, а для *p*-элементов она, как правило, равна  $n - 2$ , где  $n$  — число валентных электронов;

7) в формулах *бинарных соединений элемент*, стоящий на втором месте, имеет отрицательную степень окисления;

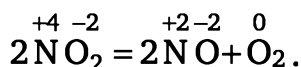
8) *знак степени окисления* записывается перед цифрой над символом химического элемента.

В окислительно-восстановительной реакции *восстановитель* окисляется, а *окислитель* восстанавливается. Различают следующие случаи ОВР.

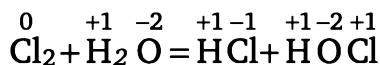
*Межмолекулярное окисление — восстановление*, когда окислитель и восстановитель участвуют в реакции как разные вещества (или входят в состав разных частиц):



*Внутримолекулярное окисление — восстановление*, когда окислитель и восстановитель входят в состав одного вещества одной молекулы:



*Самоокисление — самовосстановление*, когда окислителем и восстановителем является один и тот же элемент, находящийся в промежуточной степени окисления:



Реакции такого типа чаще называют реакциями *диспропорционирования*.

Подбор коэффициентов в ОВР основан на следующем положении: суммарное число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно суммарному числу электронов, принимаемых окислителем. Это положение сокращенно называют *электронным балансом*.

Нахождение электронного баланса можно вести двумя методами: 1) с использованием степеней окисления; 2) с использованием полуреакций восстановления и окисления.

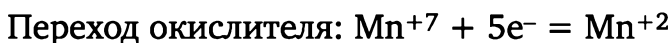
Составим схему реакции:



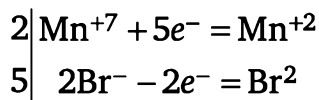
*Первый метод — метод электронного баланса*

1. Определим элементы, которые изменяют степень окисления в ходе реакции.

2. Составляем схемы переходов степеней окисления окислителя и восстановителя.



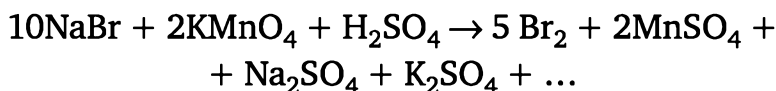
3. Составляем электронный баланс, умножая первое уравнение на 2, второе на 5. Наименьшее общее кратное равно десяти: восстановитель отдает  $10\text{e}^-$ , окислитель принимает  $10\text{e}^-$ :



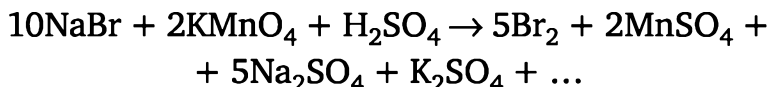
4. Переносим эти основные коэффициенты в схему реакции — коэффициенты расставляем вначале перед окисленными формами, а затем перед восстановленными с учетом атомов элемента в молекуле вещества:



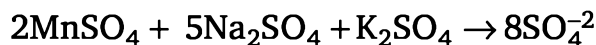
5. Дополняем продукты реакции теми веществами, которые образованы из ионов, не участвующих в окислении и восстановлении:



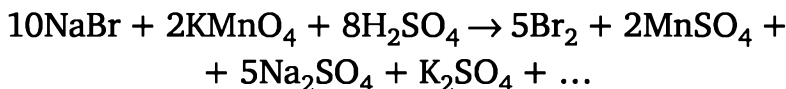
и находим для них коэффициенты исходя из основных коэффициентов перед NaBr и KMnO<sub>4</sub>:



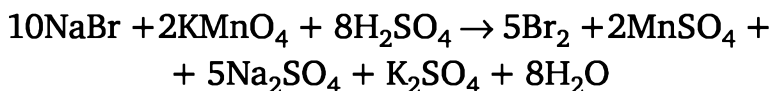
6. Подсчитаем число ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в правой части:



и находим коэффициент 8 перед H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



7. Водород, переходя в воду вместе с атомами кислорода из ионов MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, не меняет свою степень окисления. Из 16 атомов водорода, входящих в состав серной кислоты, и восьми атомов кислорода, входящих в состав перманганат-иона, получается 8H<sub>2</sub>O. Заканчиваем уравнение:



*Второй метод — метод ионно-электронного баланса*

Метод основан на разделении окислительно-восстановительной реакции на две полуреакции. Полуреакция восстановления включает в себя окисленную и восстановленную формы только одного элемента в виде частиц, реально существующих в растворе, и электроны, участвующие в процессе восстановления.

Составление полуреакций начинают с нахождения ионов и молекул, которые в процессе реакции изменяют свой заряд или состав, или же и то и другое одновременно.

В данном примере  $\text{Mn}^{+7}$  в растворе находится в виде аниона состава  $\text{MnO}_4^-$ , который переходит в ион  $\text{Mn}^{+2}$ .

1. Записываем схему перехода:  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ .

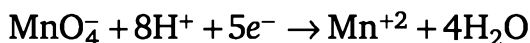
2. Кислород не должен менять состояние окисления, поэтому при составлении уравнения следует перевести атомы ( $\text{O}^{-2}$ ) из состава аниона-окислителя в состав воды:  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$ .

Необходимые для этого атомы водорода в кислой среде берутся в виде ионов  $\text{H}^+$ :  $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$ .

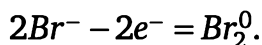
3. Уравниваем количества атомов каждого элемента в левой и правой частях. Чтобы связать четыре атома кислорода, нужно восемь ионов водорода:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

4. Теперь находим число электронов, участвующих в переходе  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Для этого подсчитываем заряды частиц в левой ( $-1 + 8 = +7$ ) и в правой ( $+2$ ) частях схемы. Из уравнения  $+7 + xe^- = +2$  находим  $x = 5$ , т. е. в процессе восстановления участвует пять электронов.

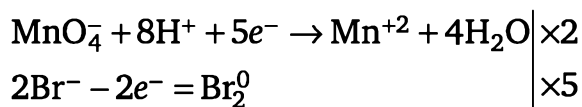
5. Получаем в окончательном виде уравнение полуреакции восстановления:



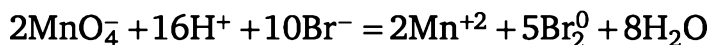
6. Аналогично составляем полуреакцию окисления восстановителя:



7. Составляем электронный баланс, умножая первое уравнение на 2, второе — на 5:

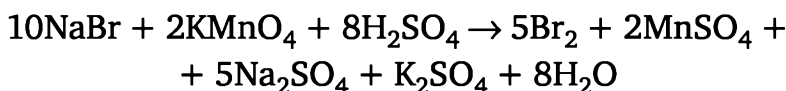


8. Складываем оба уравнения, используя найденные коэффициенты, и получаем уравнение в ионной форме:



9. Сравниваем суммы зарядов частиц в левой ( $-2 - 10 + +16 = +4$ ) и правой ( $+4$ ) частях уравнения. Они должны быть равны.

10. Переходим к молекулярной форме записи. Для этого нужно включить ионы, входящие в исходные вещества, но не участвующие в окислительно-восстановительном процессе —  $2\text{K}^+$  (в двух молекулах  $\text{KMnO}_4$ ),  $10\text{Na}^+$  (в  $10\text{NaBr}$ ),  $8\text{SO}_4^{2-}$  (в  $8\text{H}_2\text{SO}_4$ ):



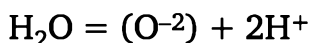
**Как правило:**

а) в кислой среде в полуреакции восстановления связываем ( $\text{O}^{2-}$ ) в воду:



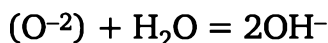
Например,  $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;

б) в полуреакции окисления берем ( $\text{O}^{2-}$ ) из воды:



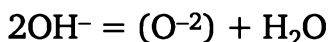
Например,  $\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- = \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+$ ;

в) в щелочной среде в полуреакции восстановления удаляем ( $\text{O}^{2-}$ ) в ионы гидроксида:



Например,  $\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$ ;

г) в полуреакции окисления берем ( $\text{O}^{2-}$ ) из ионов гидроксида:



Например,  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^- - 3\text{e}^- = \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$

## Задания для самостоятельного решения

**Задание 1.** Даны вещества (табл. 3). Укажите класс соединения. Рассчитайте молярную массу вещества. По формуле соединения определите молярную массу эквивалентов  $M_{\text{эк}}$  вещества, степень окисления и процентное содержание каждого элемента. Составьте структурную формулу соединения.

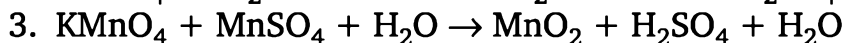
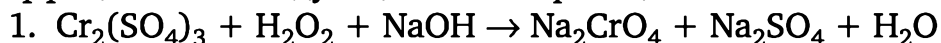
Таблица 3

Номер варианта	Соединение	Номер варианта	Соединение
1	$4\text{ClO}_4$ , $\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{K}_2\text{SO}_4$	16	$\text{MgCO}_3$ , $\text{H}_2\text{SnO}_2$ , $\text{Pb}(\text{OH})_2$
2	$\text{In}(\text{OH})_3$ , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $\text{NiCl}_2$	17	$\text{H}_2\text{SeO}_3$ , $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , $\text{BCl}_3$
3	$\text{KHCO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_3$ , $\text{Ni}(\text{OH})_2$	18	$\text{V}(\text{OH})_3$ , $\text{H}_2\text{PbO}_3$ , $\text{Na}_2\text{SiO}_3$
4	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{H}_2\text{ZnO}_2$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3$	19	$\text{H}_3\text{SbO}_4$ , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , $\text{Li}_2\text{SO}_3$
5	$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ , $\text{BrF}_3$ , $\text{HNO}_2$	20	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , $\text{HClO}$
6	$\text{FeS}_2$ , $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , $\text{Ba}(\text{OH})_2$	21	$\text{Na}_3\text{VO}_4$ , $\text{B}(\text{OH})_3$ , $\text{H}_3\text{PO}_2$
7	$\text{HClO}_2$ , $\text{KH}_2\text{BO}_3$ , $\text{Zn}(\text{OH})_2$	22	$\text{HClO}_2$ , $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , $\text{H}_3\text{PO}_3$
8	$\text{KIO}_3$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$	23	$\text{HOI}$ , $\text{Ge}(\text{OH})_2$ , $(\text{FeOH})\text{SO}_4$
9	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ , $\text{K}_2\text{GeO}_3$ , $\text{HClO}$	24	$\text{KClO}$ , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
10	$\text{K}_2\text{MnO}_4$ , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , $\text{H}_2\text{S}$	25	$\text{NaBiO}_3$ , $\text{HAsO}_2$ , $\text{Cu}(\text{OH})_2$
11	$\text{Co}(\text{OH})_3$ , $\text{HgSO}_4$ , $\text{H}_2\text{SeO}_3$	26	$\text{AuCl}_3$ , $\text{Ba}(\text{CrO}_2)_2$ , $\text{HOBr}$
12	$\text{BeSO}_4$ , $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , $\text{HNO}_2$	27	$\text{FeSO}_4$ , $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , $\text{HSbO}_2$
13	$\text{Cr}(\text{OH})_2$ , $\text{HAlO}_2$ , $\text{FeSO}_4$	28	$\text{H}_2\text{CrO}_4$ , $\text{Mo}(\text{OH})_3$ , $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$
14	$\text{Hg}(\text{OH})_2$ , $\text{HAlO}_2$ , $\text{CaCl}_2$	29	$\text{Ti}(\text{OH})_2$ , $\text{K}_3\text{PO}_4$ , $\text{H}_2\text{WO}_4$
15	$\text{K}_2\text{SO}_3$ , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , $\text{HMnO}_4$	30	$\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ , $\text{H}_2\text{TeO}_3$ , $\text{Ga}(\text{OH})_3$

**Задание 2.** Дана окислительно-восстановительная реакция.

1. Определите: а) окислитель и восстановитель; б) тип окислительно-восстановительной реакции; в) молярные массы эквивалента окислителя и восстановителя.

2. Используя метод ионно-электронного баланса, расставьте коэффициенты в следующих схемах реакций.



4.  $\text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaBrO}_3 = \text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$
5.  $\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{KBr} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
7.  $\text{KI} + \text{KIO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
8.  $\text{SnCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
9.  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
10.  $\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
11.  $\text{SO}_2 + \text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
12.  $\text{Sn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
13.  $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
14.  $\text{HNO}_2 + \text{HMnO}_4 \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
15.  $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 +$   
 $+ \text{H}_2\text{O}$
16.  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HSbO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
17.  $\text{HNO}_2 + \text{HCl} + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$
18.  $\text{SnCl}_2 + \text{NaOH} + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Bi} + \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
19.  $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
20.  $\text{KIO}_3 + \text{KI} + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
21.  $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 +$   
 $+ \text{H}_2\text{O}$
22.  $\text{HMnO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
23.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{SnO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{Bi} + \text{K}_2\text{SnO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
24.  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH} + \text{MnO}_2$
25.  $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 +$   
 $+ \text{H}_2\text{O}$
26.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 +$   
 $+ \text{H}_2\text{O}$
27.  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{Na}_2\text{SO}_4 +$   
 $+ \text{H}_2\text{O}$
28.  $\text{KBr} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH}$
29.  $\text{Co} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
30.  $\text{Hg} + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$



## 3. ЭНЕРГЕТИКА И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

### 3.1. Химическая термодинамика

Термодинамика изучает возможность и невозможность самопроизвольного перехода системы из одного состояния в другое и энергетические эффекты этих переходов. Во многих случаях процессы в термодинамических системах протекают при постоянном объеме или постоянном давлении. Из первого закона термодинамики следует, что при этих условиях теплота  $Q$  является функцией состояния. При постоянном объеме теплота равна изменению внутренней энергии

$$Q_V = \Delta U,$$

а при постоянном давлении — изменению *энтальпии*  $H$  (от греч. *enthalpy* — «нагреваю»):

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + pV.$$

Символ  $\Delta$  во всех случаях изменения термодинамических функций означает разность последних между конечным и исходным состоянием системы, в частности

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

Единица измерения энтальпии: Дж, или кДж, кДж/моль.

Изменение энтальпии  $\Delta H$  равно тепловому эффекту химической реакции, протекающей в изобарно-изотермических условиях ( $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ), когда единственным видом работы является работа расширения газа. Если  $\Delta H < 0$ , процесс сопровождается выделением теплоты в окружающую среду (экзотермическая реакция), если  $\Delta H > 0$ , процесс идет с поглощением теплоты (эндотермическая реакция).

Для того чтобы облегчить сравнение энтальпий различных химических реакций, используют понятие «стандартного состо-

яния». *Стандартное состояние* — это состояние чистого вещества при давлении 1 атм и заданной температуре. Энтальпию реакции между веществами, находящимися в стандартных состояниях при температуре  $T$ , обозначают  $\Delta_r H_T^0$  ( $r$  означает «reaction»). В термохимических уравнениях указывают не только формулы веществ, но и их агрегатные состояния или кристаллические модификации.

Тепловой эффект химического процесса, протекающего в условиях  $p, T = \text{const}$ ,  $W = p\Delta V$ , не зависит от пути его протекания, а зависит от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции (**закон Гесса**).

Практическое значение закона Гесса состоит в том, что с его помощью можно вычислить неизвестную теплоту реакции путем комбинирования термохимических уравнений других изученных реакций.

**Следствие 1 закона Гесса.** С термохимическими уравнениями реакций можно обращаться как с алгебраическими уравнениями. Если реакция превращения вещества 1 в вещество 2:  $1 \rightarrow 2$ , характеризуется изменением энтальпии  $\Delta H_{1 \rightarrow 2}$ , а реакция  $3 \rightarrow 2$  характеризуется  $\Delta H_{3 \rightarrow 2}$ , то реакция  $1 \rightarrow 3$  характеризуется изменением энтальпии:

$$\Delta H_{1 \rightarrow 3} = \Delta H_{1 \rightarrow 2} - \Delta H_{3 \rightarrow 2}.$$

**Следствие 2 закона Гесса.** Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \left( \sum n \Delta_f H_{298}^0 \right)_{\text{прод. реак}} - \left( \sum n \Delta_f H_{298}^0 \right)_{\text{исх. вещ-в}},$$

где  $n$  — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции,  $\Delta_f H_{298}^0$  — стандартные энтальпии образования веществ.

*Стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества* ( $f$  означает «formation») при заданной температуре называют энтальпию реакции образования одного моля этого вещества из элементов, находящихся в наиболее устойчивом стандартном состоянии. Энтальпия образования наиболее устойчивых простых веществ в стандартном состоянии при любой температуре равна нулю. Стандартные энтальпии образования веществ при температуре 298 К приведены в справоч-

никах. Энтальпия образования соединения — мера его термодинамической устойчивости.

**Следствие 3 закона Гесса.** Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм энтальпий сгорания исходных веществ и продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \left( \sum n \Delta_c H_{298}^0 \right)_{\text{исх.вещ-в}} - \left( \sum n \Delta_c H_{298}^0 \right)_{\text{прод.реак}},$$

где  $n$  — стехиометрические коэффициенты;  $\Delta_c H_{298}^0$  — энтальпии сгорания веществ.

*Стандартной энтальпией (теплотой) сгорания вещества* называют энтальпию реакции полного окисления одного моля вещества. Это следствие обычно используют для расчета тепловых эффектов органических реакций.

В технических расчетах используют удельную теплоту сгорания  $Q_T$ , которая равна количеству теплоты, выделяющейся при сгорании 1 кг жидкого или твердого вещества и 1 м<sup>3</sup> газообразного вещества до образования высших оксидов:

$$Q_T = \frac{-\Delta H_{\text{сгор}} \cdot 1000}{M}, \text{ или } Q_T = \frac{-\Delta H_{\text{сгор}} \cdot 1000}{22,4},$$

где  $M$  — масса 1 моль вещества; 22,4 л — объем 1 моль газа.

Если расчет теплоты сгорания ведется применительно к реакции с образованием жидкой воды, то удельная теплота сгорания называется высшей, а для реакции с образованием газообразной воды — низшей.

**Энтропия  $S$**  — так же, как и энтальпия, является термодинамической функцией состояния системы:

$$S = R \cdot \ln W,$$

где  $R$  — молярная газовая постоянная, Дж/моль·К;  $W$  — термодинамическая вероятность состояния системы.

Термодинамической вероятностью состояния системы называется число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние.

Величина  $S$  прямо пропорциональна  $\ln W$ , поэтому энтропия является мерой неупорядоченности системы. Единица измерения энтропии, Дж/моль·К.

Ее значение увеличивается с ростом температуры и уменьшается с ее понижением. При повышении давления энтропия газа уменьшается, а при понижении — увеличивается.

На величину  $S$  влияют все факторы, связанные с природой вещества, например, полярность одготипных молекул —  $S_{\text{HCl}(\text{r})} < S_{\text{HBr}(\text{r})} < S_{\text{HI}(\text{r})}$ , молярная масса молекул —  $S(\text{F}_2) < S(\text{Cl}_2) < S(\text{Br}_2)$ .

Энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое и из жидкого в газообразное. Усложнение молекул также сопровождается ростом энтропии.

Стандартное изменение энтропии в химической реакции при  $T = 298 \text{ K}$  легко вычислить, используя таблицы термодинамических величин, в которых приводятся стандартные энтропии веществ  $S^0$  при  $T = 298 \text{ K}$ .

Изменение энтропии  $\Delta_r S$  в процессе химической реакции можно подсчитать, используя следствие из закона Гесса:

$$\Delta_r S_{298}^0 = \left( \sum n S_{298}^0 \right)_{\text{прод. реак}} - \left( \sum n S_{298}^0 \right)_{\text{исх. вещ-в}},$$

где  $n$  — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;  $S_{298}^0$  — стандартные энтропии образования веществ.

При химических взаимодействиях одновременно изменяются энтальпия и энтропия системы, откуда возникла идея сопоставления энтальпийного  $\Delta_r H$  и энтропийного  $T\Delta_r S$  факторов химической реакции.

Если тенденция к порядку и беспорядку в системе одинакова, то  $\Delta H = T\Delta S$ , что является математическим условием равновесного состояния системы, из которого ее можно вывести только путем внешнего воздействия.

В процессе перехода системы из одного состояния в другое происходят изменения  $\Delta H \neq T\Delta S$ .

Устойчивость любой системы определяется соотношением энтальпийного и энтропийного факторов, которые объединяются функцией, называемой *энергией Гиббса*  $\Delta G$ , равной

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, [\Delta G] = \text{кДж/моль или кДж}.$$

Изменение энергии Гиббса учитывает одновременно изменение энтальпии и энтропии системы, суммируя тенденции к порядку и беспорядку при переходе системы из одного состояния в другое. Именно поэтому  $\Delta G$  — критерий, определяющий

направление самопроизвольного протекания химических процессов.

Из уравнения  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  следует:

1) если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ , то всегда  $\Delta G < 0$ , т. е. реакция, протекающая с выделением теплоты и увеличением степени беспорядка, возможна при всех температурах;

2) если  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S < 0$ , то всегда  $\Delta G > 0$ , т. е. реакция с поглощением теплоты, сопровождающаяся увеличением степени порядка, невозможна ни при каких температурах;

3) во всех остальных случаях ( $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$  и если  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$ ), знак  $\Delta G < 0$  зависит от соотношения членов  $\Delta H$  и  $\Delta S$ ;

4) чем выше температура, тем большее значение приобретает член  $T\Delta S$ , и при высоких температурах даже эндотермические реакции становятся самопроизвольными.

Стандартную энергию Гиббса реакции рассчитывают по следствию закона Гесса:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \left( \sum n \Delta_f G_{298}^0 \right)_{\text{прод. реак}} - \left( \sum n \Delta_f G_{298}^0 \right)_{\text{исх. вещ-в}},$$

где  $\Delta_f G_{298}^0$  — стандартные значения энергии Гиббса.

Стандартные значения энергий Гиббса образования простых веществ в стандартных состояниях и модификациях равны нулю.

Изменение стандартной энергии Гиббса при химической реакции ( $p, T = \text{const}$ ) рассчитывается по формуле

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0.$$

Если пренебречь изменением  $\Delta_r H_{298}^0$  и  $\Delta_r S_{298}^0$  с увеличением температуры, то можно определить температуру  $T_{\text{равн}}$ , при которой устанавливается равновесие химической реакции для стандартного состояния реагентов:

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta_r H_{298}^0}{\Delta_r S_{298}^0}.$$

Если реагенты находятся в состояниях, отличных от стандартного, то изменение энергии Гиббса рассчитывается по уравнению, получившему название *изотермы Вант-Гоффа*, которое для реакции  $aA + bB = cC + dD$  записывается в виде

$$\Delta_r G = \Delta_r G_{298}^0 + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b},$$

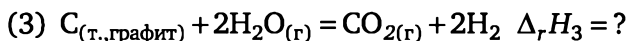
где  $p(A, B, C, D)$  — относительные парциальные давления соответствующих газов.

Учитывая, что  $\Delta_r G_{298}^0 = -RT \cdot \ln K$ , где  $K$  — константа равновесия, то изотерма Вант-Гоффа будет иметь вид

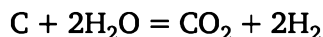
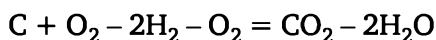
$$\Delta_r G = -RT \ln K + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}.$$

## Примеры решения задач

*Пример 1.* Известны тепловые эффекты реакций (1) и (2) при постоянном давлении 101,3 кПа и температуре 273 К. Рассчитайте при тех же условиях тепловой эффект реакции (3):



*Решение.* Для определения теплового эффекта реакции воспользуемся следствием 1 закона Гесса. Термохимическое уравнение реакции (3) можно получить в результате следующей комбинации термохимических уравнений реакций (1) и (2): (3) = (1) – 2 · (2)

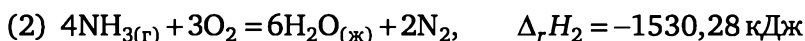


Следовательно,

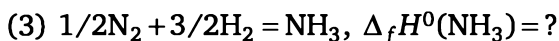
$$\Delta_r H_3 = \Delta_r H_1 - 2\Delta_r H_2;$$

$$\Delta_r H_3 = -393,51 - 2 \cdot (-249,82) = 90,13 \text{ кДж}.$$

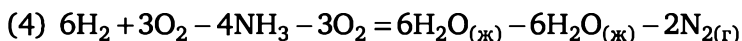
*Пример 2.* Вычислите тепловой эффект образования  $\text{NH}_3$  из простых веществ при стандартном состоянии по тепловым эффектам реакций:



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



В уравнения (1) и (2) входят  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  и  $\text{O}_2$ , которые не входят в уравнение (3). Поэтому, чтобы исключить их из уравнений (1) и (2), умножим уравнение (1) на 3 и вычтем из него уравнение (2):



После преобразования уравнения (4) и деления его на 4 получаем искомое уравнение (3).

Аналогичные действия сделаем с тепловыми эффектами:

$$(\Delta_r H_1 \cdot 3 - \Delta_r H_2) : 4 = \Delta_r H_3$$

В результате получаем:  $[-571,68 \cdot 3 - (-1530,28)] : 4 = -46,19 \text{ кДж}$ , т. е.  $\Delta_f H_{298}^0(\text{NH}_3) = -46,19 \text{ кДж/моль}$ .

**Пример 3.** Вычислите теплоту гидратации  $\text{CaCl}_2$ , если известно, что при растворении 1 моль безводного  $\text{CaCl}_2$  выделяется 72,7 кДж, а при растворении 1 моль кристаллогидрата  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  поглощается 18,0 кДж теплоты.

**Решение.** Процесс растворения в воде хлорида кальция можно разбить на две стадии:



Первая стадия — процесс гидратации, т. е. получение кристаллогидрата, тепловой эффект которой нужно рассчитать; вторая стадия — растворение кристаллогидрата в воде. Суммарный тепловой эффект  $\Delta_r H_2^0 + \Delta_r H_1^0$  равен теплоте растворения безводной соли  $\Delta_r H_3$ :



Разность теплот растворения безводной соли ( $\Delta_r H_3^0$ ) и растворения кристаллогидрата ( $\Delta_r H_2^0$ ) представляет собой теплоту гидратации ( $\Delta_r H_1^0$ ).

Подставив соответствующие значения тепловых эффектов, получаем

$$\Delta_{\text{гидрат}} H^0 = -72,7 - (+18,0) = -90,7 \text{ кДж},$$

т. е. при гидратации 1 моль  $\text{CaCl}_2$  выделяется 90,7 кДж теплоты.

**Пример 4.** Какое из перечисленных соединений  $\text{HF}_{(\text{г})}$ ,  $\text{HCl}_{(\text{г})}$  и  $\text{HBr}_{(\text{г})}$ , находящихся в стандартном состоянии, является наиболее устойчивым, т. е. будет разлагаться при более высоких температурах.

**Решение.** Тепловые эффекты реакций, протекающих в прямом и обратном направлениях, равны по величине и противоположны по знаку. Это означает, что если известны стандартные теплоты образования данных соединений, то энтальпии разложения этих



соединений будут равны, но противоположны по знаку энтальпии образования.

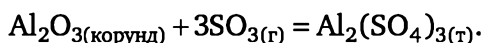
Чем прочнее молекула, тем больше энергии необходимо затратить на ее разложение:

$$\Delta_f H^0_{(\text{HF})} = -270,7; \Delta_f H^0_{(\text{HCl})} = -92,30; \Delta_f H^0_{(\text{HBr})} = -35,98 \text{ (кДж/моль)}.$$

Из трех соединений наиболее устойчивым является  $\text{HF}$ , так как на разложение 1 моль этого соединения потребуется 270,7 кДж теплоты, т. е.

$$\Delta_f H^0_{\text{HF}(\text{r})} = -\Delta_f H^0_{\text{разлож. HF}(\text{r})}.$$

*Пример 5.* Определить тепловой эффект реакции в стандартных условиях ( $T = 298 \text{ K}$ )



*Решение.* Для определения теплового эффекта реакции воспользуемся следствием 2 закона Гесса. Стандартные теплоты образования исходных веществ и продукта реакции находим в справочнике:

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль
$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{корунд})}$	-1675,0
$\text{SO}_{3(\text{r})}$	-395,2
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{т})}$	-3434,0

Поскольку в справочнике  $\Delta_f H^0_{298}$  приводится в расчете на 1 моль, при расчете теплового эффекта реакции соответствующее значение  $\Delta_f H^0_{298}$  умножается на число моль вещества, участвующего в реакции:

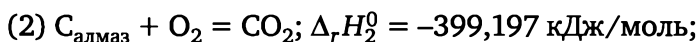
$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta_f H^0_{298}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - \Delta_f H^0_{298}(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3\Delta_f H^0_{298}(\text{SO}_3);$$

$$\Delta_r H^0_{298} = -3434,0 - (-1675,0) - 3(-395,2) = -573,4 \text{ кДж}.$$

Данная реакция идет с поглощением теплоты ( $\Delta_r H^0_{298} > 0$ ), т. е. является эндотермической.

*Пример 6.* По известным значениям тепловых эффектов реакций сгорания алмаза и графита рассчитайте тепловой эффект превращения одного моля углерода в форме алмаза в графит ( $\Delta_f H^0_{\text{превр}} = ?$ ).

*Решение.* Определим энтальпии реакций сгорания графита и алмаза:



$$\begin{aligned} \Delta_r H^0_2 &= \Delta_f H^0_{(\text{CO}_2)} + (\Delta_f H^0_{\text{C}(\text{алмаз})} + \Delta_f H^0_{(\text{O}_2)}) = \\ &= -396,3 - 1,897 - 0 = -398,197 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Чтобы из уравнений (1) и (2) получить уравнение перехода алмаза в графит с неизвестным тепловым эффектом, достаточно из второго вычесть первое:

$$C_{\text{алмаз}} = C_{\text{графит}}, \Delta_r H_3^0 = ?$$

и соответственно

$$\Delta_r H_3^0 = \Delta_r H_2^0 - \Delta_r H_1^0 = -398,197 - (-396,3) = -1,897 \text{ кДж/моль}.$$

*Пример 7.* Сколько теплоты выделится при сжигании 2,24 л этилена, взятого при нормальных условиях, если известны стандартные теплоты образования веществ.

*Решение.* Запишем уравнение процесса горения этилена:



$$\Delta_r H_3^0 = \Delta_r H_2^0 - \Delta_r H_1^0 = -398,197 - (-396,3) = -1,897 \text{ кДж/моль}.$$

Подставив справочные данные, получим

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2 \cdot (-393,51) + 2 \cdot (-285,84) - 52,3 = -1411 \text{ кДж}.$$

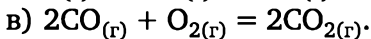
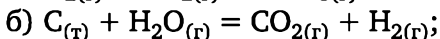
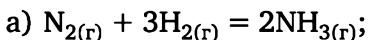
Следовательно, при сжигании 1 моль  $\text{C}_2\text{H}_4$  выделяется 1411 кДж.

Однако по условию задачи сжигается 2,24 л этилена, что составляет

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{2,24 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,1 \text{ моль},$$

где  $V_m$  — мольный объем любого газа при н.у. Таким образом, при сгорании 0,1 моль этилена выделится  $Q = 0,1 \text{ моль} \cdot 1411 \text{ кДж/моль} = 141,1 \text{ кДж}$  теплоты.

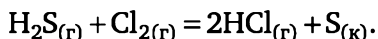
*Пример 8.* Объясните знак изменения энтропии в следующих реакциях:



*Решение.* Известно, что энтропия газов всегда значительно больше энтропии твердых тел и жидкостей, поэтому в химических реакциях, идущих с участием газообразных веществ, энтропия реакции всегда положительна ( $\Delta S^0 > 0$ ), если в результате процесса возрастает число молей газообразных веществ, и отрицательна ( $\Delta S^0 < 0$ ), если число молей газообразных уменьшается.

Нетрудно увидеть, что в реакции (а) число молей газообразных веществ в системе уменьшается от 4 до 2, поэтому  $\Delta S_{(\text{а})}^0 < 0$ ; в реакции (б) число молей газообразных веществ возрастает —  $\Delta S_{(\text{б})}^0 > 0$ ; в реакции (в) уменьшается —  $\Delta S_{(\text{в})}^0 < 0$ .

**Пример 9.** Определите энтропию реакции



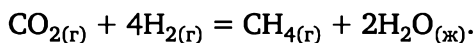
*Решение.* Поскольку энтропия — функция состояния системы, ее изменение  $\Delta_r S^0$  в процессе химической реакции можно подсчитать, пользуясь следствием из закона Гесса:

$$\Delta_r S_{298}^0 = 2S_{\text{HCl}}^0 + S_{\text{S}}^0 - (S_{\text{H}_2\text{S}}^0 + S_{\text{Cl}_2}^0).$$

Подставив соответствующие значения энтропии для каждого из веществ, взятые из справочных данных, получаем:

$$\Delta_r S_{298}^0 = 2 \cdot 186,7 + 31,88 - 205,6 - 223 = -23,32 \text{ Дж/К}.$$

**Пример 10.** Рассчитайте энтропийный и энтальпийный факторы протекания процесса при стандартных условиях и 298 К:



Какой из факторов способствует самопроизвольному протеканию реакции в прямом направлении?

*Решение.* Для расчета энтальпийного и энтропийного факторов воспользуемся следствием из закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \Delta_f H_{\text{CH}_4}^0 + 2 \cdot \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 - 4 \cdot \Delta_f H_{\text{H}_2}^0 = \\ &= -74,85 + 2 \cdot (-285,84) - (-393,51) = -253 \text{ кДж}; \\ \Delta_r S_{298}^0 &= S_{\text{CH}_4}^0 + 2 \cdot S_{\text{H}_2\text{O}}^0 - S_{\text{CO}_2}^0 - 4 \cdot S_{\text{H}_2}^0 = \\ &= 186,31 + 2 \cdot 70,08 - 213,68 - 4 \cdot 130,52 = -409,29 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Энтальпийным фактором процесса является энтальпия реакции. Самопроизвольному протеканию процесса способствует уменьшение энтальпии системы ( $\Delta_r H^0$ ). Энтропийный фактор равен произведению абсолютной температуры на энтропию реакции, т. е.  $T \cdot \Delta_r S^0$ . Самопроизвольному течению процесса способствует рост энтропии системы.

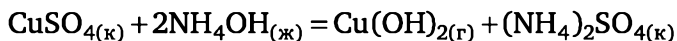
В данном случае энтропийный фактор равен:

$$T \Delta_r S_{\text{хим.реак}}^0 = -409,29 \cdot 298 = -121,97 \text{ кДж},$$

величина которого не способствует самопроизвольному протеканию процесса.

Энтальпийный фактор  $\Delta_r H_{298}^0 = -253 \text{ кДж}$  способствует самопроизвольному протеканию процесса в прямом направлении.

**Пример 11.** Рассчитайте стандартную энергию Гиббса химической реакции при 298 К и установите возможность ее самопроизвольного протекания в прямом направлении:



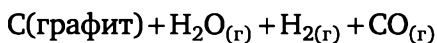
*Решение.* Энергия Гиббса  $\Delta G$  — термодинамическая функция состояния системы. Изменение энергии Гиббса химической реакции может быть рассчитано на основании следствия из закона Гесса:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298}^0 &= \Delta_f G_{\text{Cu}(\text{OH})_2}^0 + \Delta_f G_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}^0 - \Delta_f G_{\text{CuSO}_4}^0 - 2 \cdot \Delta_f G_{\text{NH}_4\text{OH}}^0 = \\ &= -359,4 - 900,3 - (-661,9) - 2 \cdot (-254,2) = -89,4 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Любая химическая реакция протекает самопроизвольно в том направлении, которое отвечает при заданных условиях (давлении и температуре) уменьшению величины  $\Delta G$ .

Следовательно, в данном случае возможно самопроизвольное протекание процесса в прямом направлении, так как  $\Delta_r G_{298}^0 < 0$ .

*Пример 12.* Установите, возможно ли при температурах 298 и 1000 К образование водяного газа по уравнению



полагая, что все газы находятся при давлении 1 атм.

Для данной реакции определите температуру начала самопроизвольного процесса при стандартных состояниях веществ.

*Решение.* Используя справочные данные (см. приложение 1), рассчитаем стандартные энтальпию и энтропию реакции:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^0 &= \Delta_f H_{\text{H}_2}^0 + \Delta_f H_{\text{CO}}^0 - \Delta_f H_{\text{C}}^0 - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \\ &= -110,5 - (-241,852) = 131,32 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta_r S_{298}^0 &= S_{\text{H}_2}^0 + S_{\text{CO}}^0 - S_{\text{C}}^0 - S_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \\ &= (130,52 + 197,54) - 5,74 - 188,72 = 133,6 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}.\end{aligned}$$

Рассчитаем изменение энергии Гиббса химической реакции  $\Delta_r G_{298}^0$  при 298 К:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 = 131,32 - 298 \cdot 0,1336 = 91,5 \text{ кДж/моль}.$$

Поскольку  $\Delta_r G_{298}^0 > 0$ , реакция синтеза водяного газа при 298 К самопроизвольно не идет.

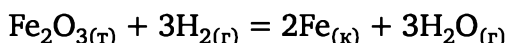
Приняв изменение энтальпии и энтропии реакции постоянными в температурном интервале 298...1000 К, можно рассчитать изменение энергии Гиббса при 1000 К:  $\Delta_r G_{298}^0 = 131,32 - 1000 \cdot 0,1336 = -2,28 \text{ кДж}$ , т. е. реакция взаимодействия графита с водяным паром при 1000 К становится самопроизвольной. Из реакции синтеза водяного газа видно, что если энтропия системы увеличивается, то с ростом температуры вероятность реакции тоже увеличивается.

Для определения температуры, выше которой произойдет смена знака энергии Гиббса (при стандартных условиях), воспользуемся уравнением

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta_r H_{298}^0}{\Delta_r S_{298}^0} = \frac{131,32}{0,1336} = 982,9 \text{ K},$$

следовательно, при  $T > 983 \text{ K}$  и стандартном состоянии реагентов реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении.

**Пример 13.** Установите, возможно ли восстановление оксида железа (III) до свободного металла по уравнению



при температуре 298 K и при начальных парциальных давлениях веществ  $p(\text{H}_2) = 1,5$  и  $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,9$ .

**Решение.** Изменение энергии Гиббса химической реакции рассчитаем на основании следствия из закона Гесса:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298}^0 &= 2 \cdot \Delta_f G_{\text{Fe}}^0 + 3 \cdot \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 3 \cdot \Delta_f G_{\text{H}_2}^0 - \Delta_f G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 = \\ &= 2 \cdot 0 + 3(-228,61) - 3 \cdot 0 - (-740,98) = 55,15 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Известно, что изменение энергии Гиббса  $\Delta_r G_{298}^0$  при любых начальных парциальных давлениях веществ связано с  $\Delta_r G_{298}^0$  уравнением, получившим название *изотермы Вант-Гоффа*, которое для данной реакции запишется следующим образом:

$$\Delta_r G = \Delta_r G_{298}^0 + RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^3}{p_{\text{H}_2}^3},$$

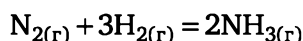
отсюда

$$\Delta_r G = 55,15 + 8,314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{0,9^3}{1,5^3} = 51,35 \text{ кДж},$$

так как  $\Delta_r G_{298}^0 > 0$ , то процесс невозможен.

**Пример 14.** Вычислить константу равновесия для реакции синтеза аммиака из стандартных энергий образования Гиббса веществ.

**Решение.** Запишем уравнение реакции синтеза аммиака из простых веществ:



Стандартное изменение энергии Гиббса для указанной реакции составляет:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298}^0 &= 2 \cdot \Delta_f G_{\text{NH}_3}^0 + 3 \cdot \Delta_f G_{\text{H}_2}^0 - \Delta_f G_{\text{N}_2}^0 = \\ &= 2(-16,7) - 3 \cdot 0 - 0 = -33,4 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Константа равновесия для  $T = 298 \text{ K}$  при  $\Delta_r G_{298}^0 = 0$  находится из соотношения

$$\Delta_r G_{298}^0 = -RT \ln K,$$

откуда

$$K_{\text{равн}} = e^{-\frac{\Delta_r G_{298}^0}{RT}} = e^{-\frac{33,4 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298}} = 7,15 \cdot 10^5.$$

### Задание для самостоятельного решения

Дано уравнение реакции (см. номер варианта в табл. 4).

1. Для всех веществ, участвующих в реакции, выпишите из приложения 1 значения стандартных термодинамических величин  $\Delta_f H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$ .

2. Вычислите изменение энтальпии реакции  $\Delta_r H_{298}^0$  и определите, является ли данная реакция экзо- или эндотермической. Запишите термохимическое уравнение реакции.

3. Вычислите, какое количество теплоты  $Q$  выделяется или поглощается в ходе химической реакции для заданной массы  $m$  или объема  $V$  одного из вступивших в реакцию веществ.

4. По виду уравнения реакции, не прибегая к расчетам, определите знак изменения энтропии реакции  $\Delta_r S_{298}^0$ . Вычислив изменение энтропии реакции в стандартных условиях, объясните знак  $\Delta_r S_{298}^0$ .

5. Вычислите энергию Гиббса прямой реакции в стандартных условиях  $\Delta_r G_{298}^0$  и определите, в каком направлении при 298 K (прямом или обратном) будет протекать реакция.

6. Определите температуру, при которой реакция находится в равновесии ( $T_p$ ).

7. Рассчитайте  $\Delta_r G$  при  $T_1 = T_p - 100$ ,  $T_2 = T_p + 100$ .

8. Постройте график зависимости  $\Delta_r G$  от  $T$  и обозначьте на графике область температур самопроизвольного протекания реакции.

9. Вычислите значения константы равновесия  $K_c$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$ . Сделайте вывод о влиянии температуры на величину  $K_c$  и на смещение химического равновесия.

Таблица 4

Номер вари- анта	Уравнение реакции $aA + bB = cC + dD$	$mA$ , г	$Vb$ , л
1	$CO_{(r)} + 3H_{2(r)} = CH_{4(r)} + H_2O_{(r)}$		11,2
2	$CS_{2(r)} + 4H_{2(r)} = 2H_2S_{(r)} + CH_{4(r)}$	38	
3	$CO_{2(r)} + 2H_{2(r)} = C_{(графит)} + 2H_2O_{(r)}$	33	
4	$2NF_{3(r)} + O_2 = 2NOF_{(r)}$	42,6	
5	$CO_{2(r)} + 4H_2 = CH_{4(r)} + 2H_2O_{(r)}$	36	
6	$SO_{2(r)} + 2CO_{(r)} = S_{(r)} + 2CO_{2(r)}$		5,6
7	$2AsCl_3 + 3H_{2(r)} = 2As_{(r)} + 6HCl_{(r)}$	59,9	
8	$CO_{2(r)} + 3H_{2(r)} = CH_3OH_{(ж)} + H_2O_{(ж)}$		1,12
9	$SO_{2(r)} + 2H_{2(r)} = 1/2S_{2(r)} + 2H_2O_{(ж)}$		2,24
10	$CO_{(r)} + 3H_{2(r)} = CH_{4(r)} + H_2O_{(ж)}$	14	
11	$2PCl_{5(r)} + O_{2(r)} = 2POCl_{3(r)} + 2Cl_{2(r)}$	51	
12	$1/2S_{2(r)} + 2CO_{2(r)} = SO_{2(r)} + 2CO_{(r)}$		44,8
13	$2NO_{(r)} + 2SO_{2(r)} = N_{2(r)} + 2SO_{3(r)}$	15	
14	$2CO_{(r)} + 2H_{2(r)} = CH_{4(r)} + CO_{2(r)}$	21	
15	$4S_{(r)} + CH_{4(r)} = CS_{2(r)} + 2H_2S_{(r)}$	64	
16	$2PCl_{3(r)} + O_{2(r)} = 2POCl_{3(r)}$	61,2	
17	$SO_{2(r)} + 2H_2S_{(r)} = 3S_{(r)} + 2H_2O_{(r)}$		56
18	$2NO_{(r)} + Cl_{2(r)} = 2NOCl_{(r)}$	45	
19	$SO_{2(r)} + 2H_2S_{(r)} = 2H_2O_{(ж)} + 3S_{(r)}$		13,44
20	$2H_{2(r)} + SO_{2(r)} = 2H_2O_{(ж)} + S_{(r)}$	22	
21	$4HCl_{(r)} + O_{2(r)} = 2H_2O_{(ж)} + 2Cl_{2(r)}$	29,2	
22	$2BCl_{3(r)} + 3H_{2(r)} = 2B_{(r)} + 6HCl_{(r)}$		3,248
23	$Cl_{2(r)} + 3F_{2(r)} = 2ClF_{3(r)}$		6,16
24	$2H_2S_{(r)} + CH_{4(r)} = CS_{2(r)} + 4H_{2(r)}$	17	
25	$CS_{2(r)} + 2O_{2(r)} = CCl_{4(r)} + 2S_{(r)}$		26,88
26	$SiCl_{4(r)} + 2H_{2(r)} = Si_{(r)} + 4HCl_{(r)}$		3,92
27	$2NO_{2(r)} + F_{2(r)} = 2(NO_2)F_{(r)}$	23	
28	$SO_{2(r)} + 2H_{2(r)} = 2H_2O_{(ж)} + S_{(r)}$		
29	$CCl_{4(r)} + 2H_{2(r)} = CH_{4(r)} + 2Cl_{2(r)}$		8,4
30	$C_2H_{2(r)} + 3H_{2(r)} = 2CH_{4(r)}$		16,8



### 3.2. Химическая кинетика. Химическое равновесие

**Химическая кинетика** — наука о скоростях и механизмах химических реакций. Объектом изучения является химическая реакция.

*Скоростью химической реакции*  $v$  называют изменение количества вещества ( $n$ ) в единицу времени ( $t$ ) в единице реакционного пространства ( $R$ ). Скорость реакции  $v = f(c, T, P, kt)$  — функция различных параметров.

Различают *среднюю скорость* за какой-то промежуток времени  $t_1$  и  $t_2$ :

$$\bar{v} = \pm \frac{1}{R} \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1},$$

и *истинную мгновенную скорость*, если промежуток времени бесконечно мал:

$$v = \pm \frac{1}{R} \frac{dn}{dt}.$$

Область, в которой локализован химический процесс (объем  $V$ , площадь поверхности  $S$ ), принято называть *реакционным пространством*  $R$ .

Для гомогенной реакции реакционным пространством является объем  $V$  и, если  $V = \text{const}$ , то

$$v = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = \pm \frac{dc}{dt},$$

где  $c$  — молярная концентрация (моль/л) реагента.

Таким образом, *скорость гомогенной реакции* — это изменение концентрации одного из веществ в единицу времени. Единица измерения — моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

В уравнении скорости знак (+) выбирается в случае, когда скорость реакции измеряется по изменению концентрации продуктов реакции; знак (–), если скорость реакции оценивается по убыли концентрации одного из исходных веществ.

Гетерогенная химическая реакция — протекает на границе раздела фаз. Скорость *гетерогенной реакции* — это изменение количества вещества за единицу времени в единице поверхности ( $S$ ) раздела фаз:

$$v = \pm \frac{1}{S} \frac{dn}{dt}.$$

Размерность скорости — моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>.

Все реакции можно разделить на простые и сложные. Простые реакции протекают в одну стадию и называются *одностадийными* (элементарными).

Сложные реакции представляют собой многостадийный процесс.

В зависимости от числа исходных частиц, участвующих в элементарном акте, говорят о разной молекулярности реакции. Число молекул или других частиц, одновременно взаимодействием которых осуществляется элементарный акт химического превращения, называется *молекулярностью реакции*. По этому признаку различают моно-, би- и тримолекулярные реакции. Понятие молекулярности применимо только к элементарным актам реакции.

На скорость реакции влияют многие факторы: природа веществ и их концентрация, давление (для газов), температура, катализатор, площадь соприкосновения (для гетерогенных реакций), примеси и их концентрация, форма сосуда (взрывные реакции), реакция среды (pH), внешнее воздействие (γ-излучение, электроны, протоны для радиационно-химических реакций), воздействие УФ и видимого света для фотохимических, природа электродов, значение электродного потенциала, состав электролита для электрохимических реакций.

*Зависимость скорости реакции от концентрации* выражается *законом действующих масс* (ЗДМ) — основным законом химической кинетики:

**при постоянной температуре скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.**

Например, для необратимой реакции  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  скорость реакции равна

$$v = k \cdot c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B},$$

где  $k$  — константа скорости реакции;  $n_A$  и  $n_B$  — коэффициенты, называемые *порядками реакции* по веществам  $A$  и  $B$ . Данное урав-

нение называется *основным кинетическим уравнением* химической реакции. Оно отражает физический смысл константы скорости реакции. При концентрации реагирующих веществ, равных 1 моль/л, константа скорости численно равна скорости данной реакции. Константа скорости реакции  $k$  не зависит от концентрации (давления) реагентов и времени, но зависит от их природы, температуры и присутствия катализатора. Размерность  $k$  зависит от порядка реакции и определяется из анализа размерностей величин, входящих в основное кинетическое уравнение.

Сумма порядков реакции по продуктам называется порядком реакции  $n$ :

$$n = \sum n_i,$$

где  $n_i$  — порядок реакции по  $i$ -реагенту.

Для элементарных реакций порядок и молекулярность совпадают.

Для простых реакций, протекающих в одну стадию, порядок реакции равен сумме стехиометрических коэффициентов:

$$n = \sum \nu_i,$$

где  $\nu_i$  — коэффициент перед формулой  $i$ -го вещества в уравнении реакции (стехиометрический коэффициент).

Например, если бы реакция  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  протекала в одну стадию, то  $n_A = a$  и  $n_B = b$  тогда кинетическое уравнение принимает вид

$$\bar{v} = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b.$$

ЗДМ справедлив только для элементарных реакций.

В реакциях нулевого порядка скорость реакции не зависит от концентрации реагентов. Кинетическое уравнение *скорости реакции нулевого порядка* имеет вид

$$v = -\frac{dc}{dt} = k.$$

Следовательно, размерность константы скорости реакции такая же, как и размерность скорости реакции.

В реакциях нулевого порядка концентрация исходного вещества линейно уменьшается во времени. *Скорость реакции первого порядка* характеризуется кинетическим уравнением

$$v = k \cdot c.$$

Для реакции первого порядка вида  $A \rightarrow \text{продукты}$  скорость реакции в дифференциальной форме выражается уравнением

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c,$$

где  $c$  — текущая концентрация  $A$ , моль/л;  $k$  — константа скорости реакции первого порядка,  $c^{-1}$ .

Решение этого уравнения для начального условия  $c_{t=0} = c_0$  имеет вид

$$c = c_0 \cdot e^{-k_1 t}.$$

Для оценки степени превращения вещества  $c/c_0$  (или отношения текущей концентрации к начальной) часто используют понятие *времени* (периода) полупревращения  $t_{1/2}$  — время, за которое прореагирует половина исходного количества вещества:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}.$$

Для реакции нулевого порядка время полупревращения пропорционально начальной концентрации исходного вещества

$$t_{1/2} = \frac{c_0}{2k}.$$

*Скорость реакции второго порядка для двух реагентов  $A$  и  $B$  подчиняется кинетическому уравнению*

$$v = k_2 \cdot c_A \cdot c_B,$$

где  $k_2$  — константа скорости реакции второго порядка,  $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

При  $c_A = c_B$  и если реагируют одинаковые частицы, то  $v = k_2 \cdot c^2$ . Характер изменения концентрации реагентов во времени может быть выражен уравнением

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_2 c^2.$$

После разделения переменных и интегрирования обеих частей уравнения для начального условия  $c_{t=0} = c_0$  получаем решение в виде

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k \cdot t.$$

Из данного уравнения с учетом  $c = \frac{c_0}{2}$  получим выражение для времени полупревращения

$$t_{1/2} = \frac{1}{c_0 \cdot k_2}.$$

Таким образом, время полупревращения в реакциях второго порядка зависит от начальной концентрации в отличие от реакций первого порядка. Зависимость периода полупревращения от концентрации определяется порядком реакции.

*Зависимость скорости реакции от температуры* приближенно выражается уравнением Вант-Гоффа:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где  $k_{T_1}$  и  $k_{T_2}$  — константы скорости при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ;  $\gamma$  — температурный коэффициент скорости реакции (коэффициент Вант-Гоффа), значение которого для эндотермической реакции выше, чем для экзотермической. Для многих реакций  $\gamma$  лежит в пределах 2...4.

Аналогично для скорости реакции справедливо выражение

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где  $v_{T_2}$  и  $v_{T_1}$  — скорость реакции при температурах  $T_2$  и  $T_1$  соответственно.

Шведский ученый С. Аррениус на основании экспериментальных данных показал, что число активных частиц, а следовательно, скорость и константа скорости возрастают с температурой по экспоненциальному закону. Зависимость константы скорости  $k$  от температуры  $T$  выражается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель;  $R$  — молярная газовая постоянная (8,31 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>);  $E_a$  — энергия активации.

*Энергия активации* — это минимальная энергия реагентов (атомов, молекул и других частиц), необходимая для перехода их в состояние активированного комплекса, т. е. энергия, достаточная для того, чтобы они вступили в химическую реакцию.

Константа скорости химической реакции определяется долей активных молекул, т. е. числом эффективных соударений

$$\frac{n_a}{N} = e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где  $n_a$  — число активных молекул;  $N$  — общее число молекул.

Уравнение Аррениуса позволяет проводить расчеты изменения скорости реакции с увеличением температуры:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,3 \cdot R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Уравнение Аррениуса позволяет рассчитать константы скорости (и скорости) реакций при различных температурах, а также энергию активации и предэкспоненциальный множитель по формулам:

$$E_a = \frac{2,3 \cdot R \cdot (T_2 \cdot T_1)}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1};$$
$$\lg k_0 = \lg k + \frac{2,3 \cdot E_a}{R} \frac{1}{T}.$$

Существует множество реакций, которые не идут до полного превращения реагентов в продукты, взаимодействие как бы прекращается на определенном этапе, т. е. по прошествии некоторого времени изменение концентраций реагентов прекращается. При этом в реакционной смеси обнаруживаются как продукты реакций, так и исходные вещества. Химическая система в таких условиях находится в состоянии так называемого *химического равновесия*. Условием химического равновесия является равенство прямой и обратной реакций. Реакции, которые при данных условиях одновременно протекают в двух взаимно противоположных направлениях, называют *обратимыми*.

В условиях химического равновесия концентрации (или парциальные давления в случае газов) исходных веществ

и продуктов реакции не изменяются во времени и называются *равновесными концентрациями* веществ. Равновесные концентрации обозначают символом вещества в квадратных скобках.

Термодинамическим условием химического равновесия является равенство энергии Гиббса химической реакции нулю, т. е.  $\Delta G = 0$ .

Для обратимой реакции  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  запишем выражение для скорости прямой и обратной реакции синтеза аммиака:

$$\tilde{v}_1 = \tilde{k}_1 \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3; \quad \tilde{v}_2 = \tilde{k}_2 \cdot [NH_3]^2.$$

В момент равновесия  $v_1 = v_2$ :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} = K_{\text{равн}} = K_c,$$

где  $K_c$  — константа химического равновесия, выраженная через молярные концентрации веществ.

Для равновесных систем закон действующих масс может быть сформулирован так: *химическое равновесие устанавливается, когда произведение концентраций продуктов реакции, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам, деленное на произведение концентраций реагентов, возведенных в соответствующие степени, становится постоянной величиной при определенных условиях.*

$K_{\text{равн}}$  является количественной характеристикой химического равновесия. Она не зависит от начальных концентраций реагирующих веществ, но зависит от температуры. Она также не зависит от пути реакции, ее механизма, а определяется только значением равновесных концентраций реагентов и продуктов реакции. Зная величину константы равновесия и исходные концентрации реагентов, можно рассчитать равновесные концентрации всех веществ.

$K_{\text{равн}}$  показывает соотношение констант прямой и обратной реакции:

- если  $K > 1$  равновесие смещено в сторону прямой реакции;
- если же  $K < 1$ , то равновесие смещено в сторону обратной реакции.

Если реакция протекает в газовой фазе, то концентрации можно заменить на парциальные давления:

$$K_{\text{равн}} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}.$$

Если поведение всех газообразных реагентов подчиняется законам идеальных газов ( $p_i = c_i RT$ ), то связь между  $K_c$  и  $K_p$  можно выразить уравнением

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n},$$

где  $\Delta n$  — изменение числа молей газов в результате реакции.

Для реакции синтеза аммиака:

$$K_p = \frac{[\text{NH}_3]_2 \cdot (RT)^2}{[\text{N}_2] \cdot RT \cdot [\text{H}_2]^3 \cdot (RT)^3} = K_c \frac{1}{(RT)^2} = K_c (RT)^{-2}.$$

При равенстве числа молей слева и справа  $K_p = K_c$ .

Между изменением энергии Гиббса и константой равновесия химической реакции существует соотношение

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -2,3RT \lg K_{\text{равн. (T)}}.$$

Данное уравнение можно записать в виде  $K_{\text{равн}} = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}}$ .

По известным равновесным концентрациям реагирующих веществ можно определить константу равновесия и соответственно стандартную энергию Гиббса химической реакции.

*Состояние равновесия* характеризуется неизменностью состава реакционной среды во времени. Сместить положение равновесия можно изменением температуры, концентрации участников реакции, иногда общим давлением.

Смещение равновесия подчиняется принципу Ле Шателье: *если изменить условия, при которых система находилась в равновесии ( $p, T, c$ ), то равновесие смещается в сторону той реакции, которая противодействует этому изменению, т. е. способствует восстановлению первоначального состояния.*

## Примеры решения задач

**Пример 1.** Рассчитайте, во сколько раз изменится скорость прямой реакции  $2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{CO}_{2(r)}$  при увеличении давления в системе в 10 раз? Температура системы поддерживается постоянной.



*Решение.* Предположим, что рассматриваемая реакция является элементарной, т. е. для нее справедлив закон действующих масс:

$$v_0 = k \cdot c^2(\text{CO}) \cdot c(\text{O}_2).$$

Принимая, что концентрация и парциальное давление связаны прямо пропорциональной зависимостью  $p_i = c_i RT$ , получаем

$$v_p = k \cdot p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}.$$

После увеличения давления в системе в 10 раз парциальное давление каждого из реагентов возрастает тоже в 10 раз, т. е.

$$v_p = k \cdot (10p_{\text{CO}})^2 \cdot (10p_{\text{O}_2}) = 1000 \cdot k \cdot p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2},$$

следовательно, скорость реакции увеличивается в

$$\frac{v_p}{v_0} = \frac{1000 \cdot k \cdot p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{k \cdot p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} = 1000 \text{ раз.}$$

*Пример 2.* Для реакции  $2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} = 2\text{NOCl}_{(\text{r})}$ , константа скорости реакции равна 0,8. Рассчитайте: а) начальную скорость реакции, если исходные концентрации веществ равны  $c_0(\text{NO}) = 0,8$  моль/л,  $c_0(\text{Cl}_2) = 0,5$  моль/л; б) как изменится скорость реакции в момент времени, когда прореагирует 20 % хлора; в) как изменится скорость реакции, если уменьшить объем сосуда в 4 раза?

*Решение.* а) В соответствии с законом действующих масс скорость гомогенной реакции выражается кинетическим уравнением

$$v_0 = k \cdot c_0^2(\text{NO}) \cdot c_0(\text{Cl}_2).$$

Следовательно, скорость реакции в начальный момент времени будет равна

$$v_0 = 0,8 \cdot 0,8^2 \cdot 0,5 = 0,256 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}};$$

б) Скорость реакции в момент времени, когда прореагирует 20 % хлора выражается уравнением

$$v_0 = k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{Cl}_2),$$

где  $c(\text{NO})$ ,  $c(\text{Cl}_2)$  — концентрации веществ к моменту времени, когда прореагировало 20 % хлора.

Рассчитаем  $c(\text{NO})$  и  $c(\text{Cl}_2)$ :  
если прореагирует 20 % (или 0,2 моль/л) хлора, то его концентрация уменьшится на

$$\Delta c(\text{Cl}_2) = 0,5 \cdot 0,2 = 0,1 \text{ моль/л,}$$

тогда  $c(\text{Cl}_2) = c_0(\text{Cl}_2) - \Delta c(\text{Cl}_2) = 0,5 - 0,1 = 0,4$  моль/л.

В соответствии со стехиометрическими коэффициентами уравнения реакции уменьшение концентрации NO составит  $c(\text{NO}) = 0,1 \cdot 2 = 0,2$  моль/л, тогда  $c(\text{NO}) = c_0(\text{NO}) - \Delta c(\text{NO}) = 0,8 - 0,2 = 0,6$  моль/л.

Скорость реакции к данному моменту времени составит  $v = 0,8 \cdot 0,6^2 \cdot 0,4 = 0,1152$  моль/л·с.

Следовательно, скорость реакции уменьшится в

$$\frac{v_0}{v_t} = \frac{k \cdot c_0^2(\text{NO}) \cdot c_0(\text{Cl}_2)}{k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{Cl}_2)} = \frac{0,256}{0,1152} = 2,22 \text{ раза};$$

в) уменьшение объема сосуда в 4 раза приведет к соответствующему увеличению концентраций реагентов. Таким образом, концентрации реагентов составят  $c(\text{NO}) = 4c_0(\text{NO})$ , а  $c(\text{Cl}_2) = 4c_0(\text{Cl}_2)$ . Следовательно, скорость реакции увеличится в

$$\frac{v_t}{v_0} = \frac{k(4 \cdot c^2(\text{NO}))(4 \cdot c(\text{Cl}_2))}{k c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{Cl}_2)} = 64 \text{ раза.}$$

**Пример 3.** Реакция при температуре 30 °С протекает за 1,5 минуты. За сколько времени закончится эта реакция при температуре 40 °С, если в данном температурном интервале коэффициент скорости реакции равен 3?

**Решение.** При увеличении температуры с 30 до 40 °С скорость реакции в соответствии с правилом Вант-Гоффа возрастает:

$$\frac{v(T_2)}{v(T_1)} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где  $v(T_2)$ ,  $v(T_1)$  — скорости реакций при заданных температурах

$$\frac{v(T_2)}{v(T_1)} = 3^{\frac{40 - 30}{10}} = 3, \text{ т. е. скорость реакции увеличивается в 3 раза.}$$

В соответствии с определением скорость реакции обратно пропорциональна времени реакции:

$$\frac{v(T_2)}{v(T_1)} = \frac{t(T_2)}{t(T_1)},$$

где  $t(T_2)$ ,  $t(T_1)$  — время реакции при температурах  $T_1$  и  $T_2$ :

$$t(T_2) = t(T_1) \frac{v(T_1)}{v(T_2)}.$$

Учитывая, что  $t(T_1) = 1,5 \text{ мин} = 90 \text{ с}$ , определяем время реакции при температуре  $T_2$ :  $t(T_2) = 30 \text{ с}$ . Таким образом, правило Вант-

Гоффа соблюдается: повышение температуры на каждые 10 °С приводит к повышению скорости химической реакции в 3 раза  $\left(\frac{1,5}{0,5} = 3\right)$ .

**Пример 4.** Вычислить равновесные концентрации компонентов в обратимой реакции  $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ , если в исходной смеси концентрации CO и H<sub>2</sub>O составляли 2 и 3 моль/л соответственно.  $K_{\text{равн}} = 1$ .

**Решение.** Согласно стехиометрическому уравнению составим состав системы во времени в виде таблицы.

Компоненты	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Исходные концентрации	2	3	—	—
Прореагировало	$x$	$x$	—	—
Образовалось	—	—	$x$	$x$
Равновесные концентрации	$2 - x$	$3 - x$	$x$	$x$

Запишем выражение для константы равновесия:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x^2}{(2-x)(3-x)} = 1.$$

Решая квадратное уравнение, получим, что  $x = 1,2$  моль/л. Поскольку прореагировало 1,2 моль/л CO и H<sub>2</sub>O, то их концентрации к моменту равновесия (равновесные концентрации) составят:

$$[\text{CO}] = 2 - 1,2 = 0,8; [\text{H}_2\text{O}] = 3 - 1,2 = 1,8 \text{ моль/л,}$$

а равновесные концентрации [H<sub>2</sub>] и [CO<sub>2</sub>] будут равны по 1,2 моль/л.

**Пример 5.** В реакции первого порядка  $A \rightarrow B + C$  константа скорости  $k_1 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Определите концентрацию веществ A и B и скорость реакции через 1 ч и через 5 ч, если начальная концентрация A составляла 0,2 моль/л.

**Решение.** Для реакции 1-го порядка справедливо уравнение

$$c = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t};$$

$$\text{через 1 ч: } c_A = 0,2 \cdot e^{-5 \cdot 10^{-5} \cdot 3600} = 0,17 \text{ моль/л;}$$

$$\text{через 5 ч: } c_A = 0,2 \cdot e^{-5 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 3600} = 0,08 \text{ моль/л.}$$

Концентрация вещества B находится по стехиометрическому соотношению веществ A и B. Из уравнения реакции следует, что концентрация вещества B возрастет на ту же величину, на какую убывает концентрация A, так как из одного моль вещества A получается один моль вещества B.

Поэтому через 1 ч  $c_B = c_{0(A)} - c_A = 0,2 - 0,17 = 0,03$  моль/л; через 5 ч  $c_B = c_{0(A)} - c_A = 0,2 - 0,08 = 0,12$  моль/л.

Рассчитаем скорость реакции по уравнению

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_A;$$

через 1 ч:  $v = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,17 = 8,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л;

через 5 ч:  $v = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,08 = 4 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

**Пример 6.** В реакции второго порядка  $A + B \rightarrow D$  за один час концентрации веществ  $A$  и  $B$  уменьшились по сравнению с начальной, равной  $c_{0(A)} = c_{0(B)} = 0,2$  моль/л, на 30 %. Определите константу скорости и скорость реакции в начальный момент времени и через час после начала реакции.

**Решение.** Концентрации веществ  $A$  и  $B$  за один час уменьшились на  $0,3 \cdot c_0 = 0,3 \cdot 0,2 = 0,06$  моль/л. Тогда через час концентрации веществ  $A$  и  $B$  составят

$$c_A = c_B = 0,2 - 0,06 = 0,14 \text{ моль/л.}$$

Для реакции второго порядка  $\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$ .

$$\text{Отсюда } k_2 = \frac{c_0 - c}{cc_0t} = \frac{0,2 - 0,14}{0,14 \cdot 0,2 \cdot 3600} = 5,95 \cdot 10^{-4} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}.$$

Скорость реакции в начальный момент времени будет равна

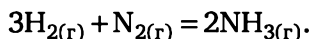
$$v = k_2 \cdot [A] \cdot [B] = 5,95 \cdot 10^{-4} \cdot 0,2 \cdot 0,2 = 2,38 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Через один час скорость реакции уменьшится и составит

$$v_t = k_2 \cdot [A] \cdot [B] = 5,95 \cdot 10^{-4} \cdot 0,14 \cdot 0,14 = 1,16 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{л}^{-1}.$$

**Пример 7.** В сосуд объемом  $0,1 \text{ м}^3$  введено  $10 \text{ г}$  водорода и  $84 \text{ г}$  азота. К моменту достижения равновесия в системе образовалось  $34 \text{ г}$  аммиака. Определите константу равновесия реакции  $K_c$ .

**Решение.** Реакция взаимодействия водорода и азота



Рассчитаем концентрацию реагентов в начальный момент времени.  $10 \text{ г}$  водорода составляет  $5$  моль, а  $84 \text{ г}$  азота —  $3$  моль. Соответственно концентрации этих веществ будут:

$$C_{\text{H}_2} = \frac{5}{100} = 0,05 \text{ моль/л}; \quad C_{\text{N}_2} = \frac{3}{100} = 0,03 \text{ моль/л}.$$

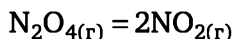
В начальный момент времени начальная концентрация продукта реакции  $c(\text{NH}_3)$  равна нулю. К моменту равновесия концентрация аммиака составила:

$$[\text{NH}_3] = \frac{34}{17 \cdot 100} = 0,02 \text{ моль/л}.$$

В соответствии со стехиометрической реакцией для образования 0,02 моль/л аммиака должны прореагировать 0,03 моль водорода и 0,01 моль азота. Следовательно, равновесные концентрации этих газов  $[H_2] = 0,05 - 0,03 = 0,02$  моль/л,  $[N_2] = 0,03 - 0,01 = 0,02$  моль/л. Таким образом, константа равновесия

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} = \frac{0,02^2}{0,02^3 \cdot 0,02} = 2500.$$

*Пример 8.* Определите константу равновесия реакции



и направление реакции при 400 К, если в начальном состоянии  $p(N_2O_4) = 0,5$ ;  $p(NO_2) = 0,8$ .

*Решение.* При расчете стандартного изменения энергии Гиббса  $\Delta G_{400}^0$  пренебрежем зависимостью  $\Delta_r H_{298}^0$  и  $\Delta_r S_{298}^0$  от температуры:

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2 \cdot \Delta_f H_{298}^0(NO_2) - \Delta_f H_{298}^0(N_2O_4) = 2 \cdot 33,5 - 9,66 = 57,34 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = 2 \cdot S_{298}^0(NO_2) - S_{298}^0(N_2O_4) = 2 \cdot 240,45 - 304,3 = 176,6 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0 = 57340 - 298 \cdot 176,6 = -13300 \text{ Дж}.$$

Константу равновесия определим по уравнению

$$K_{\text{равн}} = e^{-\frac{\Delta G_{400}^0}{RT}} = e^{-\frac{13300}{8,314 \cdot 400}} = 54,7.$$

Начальные условия отличаются от стандартных, следовательно, необходимо определить знак  $\Delta G_{400}$  для заданных условий. Для этого воспользуемся уравнением

$$\Delta G_{400} = \Delta G_{400}^0 + RT \cdot \ln \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}.$$

$$\text{Соотношение давлений } \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{0,8^2}{0,5} = 1,28 \text{ существенно меньше}$$

$K_p = 54,7$ , поэтому реакция будет протекать в прямом направлении.

Кроме этого изменение энергии Гиббса отрицательно:

$$\begin{aligned} \Delta G_{400} &= \Delta G_{400}^0 + RT \cdot \ln \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \\ &= 13300 + 8,314 \cdot 400 \cdot \ln 1,28 = -12479 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

следовательно, самопроизвольный процесс из заданного начального состояния возможен только в прямом направлении, т. е. в сторону образования  $NO_2$ .

## Задания для самостоятельного решения

**Задание 1.** Дано уравнение реакции (см. номер варианта в табл. 5).

1. Запишите кинетические уравнения скоростей прямой  $\bar{v}$  и обратной  $\bar{v}$  реакций. Гомо- или гетерогенной является данная реакция?

2. Рассчитайте скорость прямой реакции  $\bar{v}_0$  в начальный момент времени (при  $c_0$ ). Как изменится скорость прямой реакции к моменту времени  $\bar{v}_t$ , когда прореагирует 20 % вещества В?

3. Рассчитайте изменение скорости прямой реакции при одновременном повышении давления в системе в 3 раза ( $\bar{v}_p$ ) и температуры на 20 °С при  $\gamma = 2$  (для четных вариантов); при одновременном понижении давления в системе в 2 раза ( $\bar{v}_p$ ) и температуры на 20 °С при  $\gamma = 2$  (для нечетных вариантов).

**Задание 2.** Даны уравнение реакции и исходные концентрации веществ (см. номер варианта в табл. 5).

1. Запишите выражение для константы равновесия химической реакции через концентрации  $K_c$ .

2. Рассчитайте равновесные концентрации всех веществ к моменту времени, когда прореагирует 30 % вещества А и вычислите константу равновесия.

3. Укажите направление смещения равновесия при изменении каждого из факторов ( $c$ ,  $p_i$ ,  $V$  и  $T$ ), вычислив изменение энтальпии реакции  $\Delta_r H_{298}^0$ .

Номер варианта	Задание 2, 3  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	Изменение внешних условий					
		$c_0(A)$ , моль/л	$c_0(B)$ , моль/л	$c_{исх}$	$p_i$	$V$	$T$
1	$2CO_{(г)} + SO_{2(г)} = S_{(г)} + 2 CO_{2(г)}$	0,6	0,8	↑	↓	↓	↓
2	$N_{2(г)} + 2SO_2 = 2NO_{2(г)} + 2S_{(г)}$	0,5	0,8	↑	↑	↑	↓
3	$CS_{2(г)} + 2H_2S_{(г)} = 4S_{(г)} + CH_{4(г)}$	0,8	1,6	↓	↓	↑	↑
4	$2BCl_{3(г)} + 3H_{2(г)} = 2B_{(г)} + 6HCl_{(г)}$	1,4	2	↑	↑	↓	↓
5	$C_{(г)} + 2N_2O_{(г)} = CO_{2(г)} + 2N_{2(г)}$	—	2	↑	↑	↓	↓
6	$CO_{(г)} + 3H_2 = CH_{4(г)} + H_2O_{(г)}$	0,45	1,5	↓	↓	↑	↑
7	$CS_{2(г)} + 2Cl_{2(г)} = CCl_{4(г)} + 2S_{(г)}$	0,2	0,6	↑	↑	↓	↓
8	$SiCl_{4(г)} + 2 H_{2(г)} = Si_{(г)} + 4 HCl_{(г)}$	2,3	3	↓	↓	↑	↑
9	$SO_{2(г)} + 3F_{2(г)} = SF_{6(г)} + O_{2(г)}$	3	2	↓	↓	↑	↑
10	$CS_{2(г)} + 4H_2 = 2H_2S_{(г)} + CH_{4(г)}$	2	3	↑	↑	↓	↓
11	$CO_{2(г)} + 2 H_2 = C_{(г)} + 2 H_2O_{(г)}$	1,2	3,2	↓	↓	↑	↑
12	$CH_{4(г)} + 2Cl_{2(г)} = CCl_{4(г)} + 2H_{2(г)}$	1,4	2,8	↑	↑	↓	↓
13	$2AsCl_{3(г)} + 3H_{2(г)} = 2As_{(г)} + 6HCl_{(г)}$	0,2	0,4	↑	↑	↑	↑
14	$CO_{(г)} + 3H_{2(г)} = CH_{4(г)} + H_2O_{(ж)}$	1,21	2,1	↓	↓	↑	↑
15	$SO_{2(г)} + 2H_2S_{(г)} = 3S_{(г)} + 2H_2O_{(г)}$	1	1,2	↓	↓	↓	↓
16	$2 PCl_{5(г)} + O_{2(г)} = 2POCl_{3(г)} + 2Cl_{2(г)}$	0,5	0,5	↓	↑	↑	↓
17	$SO_{2(г)} + 2H_{2(г)} = 2H_2O_{(г)} + S_{(г)}$	0,25	0,4	↓	↓	↓	↓

Номер варианта	Задание 2, 3				Изменение внешних условий			
	$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$	$c_0(A),$ моль/л	$c_0(B),$ моль/л	$c_{исх}$	$P_i$	$V$	$T$	
18	$2H_{2(r)}S_{(r)} + CH_{4(r)} = CS_{2(r)} + 4H_{2(r)}$	1,5	1,5	↓	↑	↑	↓	
19	$CO_{2(r)} + 3H_2 = CH_3OH_{(r)} + H_2O_{(r)}$	2,3	3	↑	↑	↑	↑	
20	$CO_{2(r)} + 4H_2 = CH_{4(r)} + 2H_2O_{(r)}$	2	4	↓	↓	↓	↓	
21	$2NH_{3(r)} + 3Cl_{2(r)} = N_{2(r)} + 6HCl_{(r)}$	3	2	↑	↑	↑	↓	
22	$3O_{2(r)} + 2H_2S_{(r)} = 2H_2O_{(r)} + 2SO_{2(r)}$	2	4	↓	↑	↑	↓	
23	$2SO_{2(r)} + 4H_{2(r)} = S_{2(r)} + 4H_2O_{(r)}$	1	3	↑	↓	↑	↑	
24	$2NH_{3(r)} + CO_{2(r)} = (H_2N)_2CO_{(r)} + H_2O_{(r)}$	3	2	↑	↓	↓	↑	
25	$C_2H_{4(r)} + 3O_{2(r)} = 2CO_{2(r)} + 2H_2O_{(r)}$	3	3	↓	↑	↓	↑	
26	$2NO_{(r)} + 2H_{2(r)} = N_{2(r)} + 2H_2O_{(r)}$	1,5	2,5	↑	↓	↑	↑	
27	$2PF_{3(r)} + O_{2(r)} = 2POF_{3(r)}$	0,9	0,3	↑	↑	↓	↑	
28	$Cl_{2(r)} + 3F_{2(r)} = 2ClF_{3(r)}$	1,2	2	↓	↑	↑	↓	
29	$SiH_{4(r)} + 2O_{2(r)} = 2H_2O_{(r)} + SiO_{2(t)}$	1,3	2	↓	↑	↑	↓	
30	$2PCl_{3(r)} + O_{2(r)} = 2POCl_{3(r)}$	2	1,5	↓	↑	↓	↑	



## 4. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

*Растворы* — гомогенные (однородные) системы переменного состава двух или большего числа веществ (компонентов), одним из которых является растворитель. Они могут быть газовыми (например, воздух), жидкими и твердыми (например, многие сплавы).

В жидких растворах компонент, находящийся в избытке, является растворителем, все остальные компоненты — растворенные вещества. В растворах протекают многие природные и промышленные процессы; изучение свойств растворов связано с такими практическими проблемами, как разделение веществ (газов, нефтей), глубокая очистка, подбор растворителей для реализации технологических процессов.

Основная количественная характеристика растворов — это концентрация, которая отражает содержание растворенных веществ в единице массы, единице объема раствора или растворителя.

*Массовая доля* — отношение массы растворенного вещества к массе раствора (в процентах - число граммов растворенного вещества в 100 г раствора):

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} 100\% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}} \cdot \rho} 100\%;$$

$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{растворенных в-в}} + m_{\text{растворителя}}.$$

*Молярная концентрация* ( $c_{\text{в}}$ ) — число молей растворенного вещества в одном литре раствора:

$$c_{\text{в}} = \frac{n}{V} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V}, \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right];$$

краткое обозначение — М.

*Молярная концентрация эквивалентов* ( $c_{\text{экв}}$ ) — число молей эквивалентов растворенного вещества в одном литре раствора:

$$c_{\text{экв}} = \frac{n_{\text{экв}}}{V} = \frac{m_{\text{в}}}{M_{\text{экв}} V}, \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right];$$

краткое обозначение — н.

*Моляльность* ( $c_m$ ) — число молей растворенного вещества в одном килограмме (1000 г) растворителя:

$$c_m = \frac{n}{m_{\text{растворителя}}}, \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \right].$$

*Титр* ( $T_{\text{в}}$ ) — число граммов растворенного вещества в одном миллилитре раствора

$$T_{\text{в}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}}, \left[ \frac{\text{Г}}{\text{МЛ}} \right].$$

Важной количественной характеристикой растворов является растворимость  $S$  вещества в том или ином растворителе. Мерой растворимости вещества при данных условиях является его содержание в насыщенном растворе, т. е. концентрация насыщенного раствора данного вещества при определенной температуре. Растворимость выражается в моль/л (*молярная растворимость*) и г/л (*массовая растворимость*):

$$m_s = \frac{m}{V} = sM,$$

где  $m$  — масса растворенного вещества, г;  $V$  — объем насыщенного раствора, л;  $M$  — молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Жидкие растворы подразделяют на растворы электролитов, способные проводить электрический ток, и растворы неэлектролитов, которые не электропроводны. Процесс распада электролита на ионы под действием молекул растворителя называется *электролитической диссоциацией*. Количественно диссоциация характеризуется *степенью диссоциации*  $\alpha$ , которая равна отношению концентрации молекул, распавшихся на ионы ( $c$ ), к общей концентрации растворенного электролита ( $c_0$ ):  $\alpha = c/c_0$ . По величине  $\alpha$  электролиты делятся на *слабые* с  $\alpha < 3\%$  и *сильные* с  $\alpha > 30\%$ .

К сильным электролитам в водных растворах относят гидроксиды *s*-элементов (кроме  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), гидроксиды лантаноидов типа  $\text{La}(\text{OH})_3$ , почти все соли (кроме  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnI}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  и др.), неорганические кислоты —  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4$ , разбавленная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

К слабым электролитам в водных растворах относятся основания *d*-, *f*-, *p*-элементов, органические и многие неорганические кислоты, вода и комплексные ионы.

В растворе слабого электролита устанавливается равновесие, характеризующееся константой диссоциации ( $K_d$ ), — отношение произведения равновесных концентраций ионов в степени соответствующих стехиометрических коэффициентов к концентрации недиссоциированных молекул.  $K_d$  характеризует способность вещества распадаться на ионы: чем выше  $K_d$ , тем больше концентрация ионов в растворе.

Диссоциации слабых многоосновных кислот или многокислотных оснований протекают по ступеням, соответственно для каждой ступени существует своя константа диссоциации.

Зависимость степени диссоциации от концентрации электролита выражается уравнением Оствальда

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1 - \alpha}.$$

Применительно к очень слабым электролитам ( $\alpha \approx 0$ ), полагая, что  $1 - \alpha \approx 1$ :

$$K = \alpha^2 c_0, \text{ или } \alpha = \sqrt{\frac{K}{c_0}}.$$

Для описания свойств реальных растворов используется активность  $a$  — мера реального поведения вещества в растворе; степень отклонения поведения реального раствора от идеального выражается коэффициентом активности. Активность  $a$  иона связана с его концентрацией  $c$  через коэффициент активности  $f$  формулой

$$a = cf.$$

Коэффициент активности зависит от ионной силы  $I$  раствора

$$\lg f = -0,51z^2\sqrt{I}.$$

Ионная сила раствора учитывает различные электростатические взаимодействия между ионами и определяется как полусумма произведений моляльных концентраций  $c_m$  всех ионов в растворе на квадрат их заряда  $z$ :

$$I = 1/2 \cdot \sum z^2 \cdot c_m.$$

Ионная сила сказывается на равновесии в системе мало-растворимый электролит — раствор. Если малорастворимый электролит находится в растворе, содержащем другие ионы с высокой их концентрацией, то вместо концентраций следует пользоваться активностями ионов. Тогда выражение произведения растворимости записывается в виде

$$\text{ПР} = (a_{A^{m+}})^n (a_{B^{n-}})^m.$$

Растворимость вещества  $s$  связана с ПР соотношением

$$s = \sqrt[n+m]{\frac{\text{ПР}}{n^n m^m}}.$$

Вода — малодиссоциированное вещество, при ее электролитической диссоциации образуется равное количество ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

В водных растворах концентрации  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  взаимосвязаны выражением константы диссоциации воды

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

Поскольку  $[\text{H}_2\text{O}]$  при н.у. постоянная величина, равная 55,49 моль/л, произведение  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  — также постоянная для данной температуры величина, которая называется *ионным произведением воды*  $K_w$ , равная  $10^{-14}$ . В чистой воде  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л ( $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ ) — среда нейтральная; если  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л ( $\text{pH} < 7$ ) — среда кислая, в щелочной среде  $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$  моль/л ( $\text{pH} > 7$ ).

Количественно характер среды определяется *водородным показателем*  $\text{pH}$ , величина которого равна отрицательному логарифму концентрации  $\text{H}^+$

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

Для расчета рН сильных кислот используют формулу

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg(f \cdot [\text{H}^+]),$$

или упрощенно  $\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}$ .

Для расчета рН сильных оснований справедливо

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = 14 + \lg a(\text{OH}^-),$$

или упрощенно  $\text{pH} = 14 + \lg c_{\text{OH}^-}$ .

При расчете рН слабых кислот и оснований учитывают, как правило, только 1-ю ступень диссоциации слабого электролита и проводят по приближенной формуле  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$  и  $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$ . При этом равновесные концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  рассчитывают исходя из соответствующих констант диссоциации.

**Гидролиз солей.** Гидролизом солей называют реакции обмена между молекулами воды и ионами соли с образованием слабых электролитов. При этом также образуется некоторый избыток либо ионов водорода  $\text{H}^+$ , либо ионов гидроксида  $\text{OH}^-$ , и рН раствора гидролизующейся соли становится отличен от нейтрального.

Гидролитическое равновесие реакции гидролиза можно описать соответствующей константой равновесия — *константой гидролиза*  $K_r$ . Константа гидролиза связана с ионным произведением воды и константой диссоциации слабого электролита соотношением

$$K_r = \frac{K_w}{K_d}.$$

Если соль образована слабым основанием и слабой кислотой, то

$$K_r = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b},$$

где  $K_a$  и  $K_b$  — константы диссоциации слабой кислоты и слабого основания соответственно.

Количественной характеристикой глубины протекания гидролиза является *степень гидролиза*  $\alpha_r$ :

$$\alpha_r = \frac{c_r}{c_0},$$

где  $c_r$  — равновесная концентрация гидролизированных ионов;  $c_0$  — исходная концентрация ионов соли, подвергающихся гидролизу.

Степень гидролиза связана с  $K_r$  и исходной концентрацией гидролизующихся ионов соотношением, аналогичным закону Оствальда:

$$K_r = \frac{\alpha_r^2 c_0}{1 - \alpha_r}.$$

Если  $\alpha_r \ll 1$ , то

$$K_r \approx \alpha_r \cdot c_0, \text{ или } \alpha_r = \sqrt{\frac{K_r}{c_0}}.$$

Как правило рассчитывают рН растворов гидролизующихся солей с учетом только 1-й ступени гидролиза. Равновесную концентрацию  $H^+$  или  $OH^-$  находят исходя из констант гидролиза или степени гидролиза.

В случае соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, степень гидролиза и концентрация ионов водорода не зависят от исходной концентрации соли и определяются по формулам

$$\alpha_r = \sqrt{K_r} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}; [H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}};$$
$$pH = 1/2(pK_w + pK_a - pK_b).$$

## Примеры решения задач

*Пример 1.* Имеется раствор сульфата алюминия с массовой долей  $\omega = 10\%$  и плотностью  $\rho = 1,105 \text{ г/см}^3$ . Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалентов, титр, моляльность и молярную долю данного раствора.

*Решение.* Найдем массу 1 л раствора

$$m_{p-ра} = \rho_{p-ра} \cdot V_{p-ра} = 1,105 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3} \cdot 1000 \text{ см}^3 = 1105 \text{ г}.$$

По определению массовой доли в 100 г раствора содержится 10 г  $Al_2(SO_4)_3$ , следовательно, в 1105 г будет содержаться  $(1105 \cdot 10)/100 = 110,5 \text{ г } Al_2(SO_4)_3$ .

Рассчитаем молярную массу  $Al_2(SO_4)_3$  и определим молярную концентрацию раствора:

$$M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342 \text{ г/моль.}$$

Таким образом, в одном литре раствора содержится

$$n = \frac{m_{\text{в}}}{M_{\text{в}}} = \frac{110,5}{342} = 0,32 \text{ моль,}$$

и молярная концентрация составит 0,32 моль/л.

Фактор эквивалентности молекулы  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  равен 1/6 молекулы.

Таким образом, молярная концентрация эквивалентов  $c_{\text{эк}}$  равна

$$c_{\text{эк}} = c / f = 1,92 \text{ моль/л (1,92 н.).}$$

Найдем титр раствора, т. е. содержание  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в 1 мл:

$$T = \frac{m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{1000} = \frac{110,5}{1000} = 0,1105 \text{ г/мл.}$$

По условию в 100 г раствора содержится 10 г  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и 90 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Тогда на 1 кг, т. е. на 1000 г воды приходится  $(1000 \cdot 10) / 90 = 111,11$  г  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Это составляет  $111,11 / 342 = 0,325$  моль. Следовательно, в 1000 г растворителя  $\text{H}_2\text{O}$  содержится 0,325 моль растворенного вещества  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , и моляльность раствора  $c_m$  по определению равна  $0,325 \text{ моль} / 1000 \text{ г} = 0,325 \text{ моль/кг}$  воды.

Найдем массу воды:  $m_{\text{воды}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{в-ва}} = 1105 - 110,5 = 994,5$  г. Это составляет  $994,5 / 18 = 55,25$  моль.

Молярная доля  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в растворе составит

$$x_{\text{в}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,32}{0,32 + 55,25} = 0,0058.$$

**Пример 2.** Чему равна массовая доля 0,2 М раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  с плотностью  $\rho = 1,015 \text{ г/см}^3$ ?

**Решение.** Требуется перейти от концентрации, выраженной в моль/л, к отношению масс растворенного вещества и раствора.

Выразим массу вещества сульфата аммония из формулы молярной концентрации:

$$m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{c_{\text{в}} \cdot M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) \cdot V_{\text{р-ра}}}{1000}, \text{ г.}$$

Подставим это выражение в формулу для определения массовой доли и преобразуем его:

$$\begin{aligned} \omega(\%) &= \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} 100\% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}} \cdot \rho} 100\% = \\ &= \frac{c \cdot M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) \cdot V_{\text{р-ра}}}{1000 \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot \rho} 100\%. \end{aligned}$$

По формуле взаимосвязи молярной концентрации  $c_b$  и массовой доли  $\omega$  находим последнюю величину:

$$\omega(\%) = \frac{c_b \cdot M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)}{10\rho} = \frac{0,2 \cdot 132}{10 \cdot 1,105} = 2,6\%.$$

*Пример 3.* Рассчитайте водородный показатель 0,005 н. раствора хлороводородной кислоты, содержащего 0,01 моль/л хлорида натрия.

*Решение.* Данный раствор содержит сильные электролиты, которые диссоциируют по уравнениям



Водородный показатель такого раствора определяется активностью иона  $\text{H}^+$ :

$$\text{pH} = \text{p}a(\text{H}^+) = -\lg a(\text{H}^+).$$

Активность иона водорода определяется как

$$a(\text{H}^+) = f \cdot c_b(\text{H}^+).$$

Молярная концентрация раствора  $\text{HCl}$  равна  $c_b = c_{\text{эк}}z_{\text{эк}} = 0,005$  моль/л, следовательно, концентрация  $c(\text{H}^+) = 0,005$  моль/л;  $c(\text{Na}) = 0,01$  моль/л;  $c(\text{Cl}^-) = 0,01 + 0,005 = 0,015$  моль/л.

Плотность очень разбавленного раствора можно принять равной плотности воды  $\rho \approx 1000$  г/л, поэтому при вычислении ионной силы  $I$  раствора, а также активности иона вместо моляльных концентраций можно использовать приблизительно равные им молярные концентрации:

$$\begin{aligned} I &= 1/2(c(\text{H}^+) \cdot z^2(\text{H}^+) + c(\text{Cl}^-) \cdot z^2(\text{Cl}^-) + c(\text{Na}^+) \cdot z^2(\text{Na}^+)) = \\ &= 1/2(0,005 \cdot 1^2 + 0,015 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,015. \end{aligned}$$

По уравнению предельного закона Дебая — Хюккеля определяем средний коэффициент активности ионов в данном растворе:

$$\lg f = -0,51 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I} = -0,51 \cdot 1^2 \cdot (0,015)^{1/2} = -0,622.$$

Следовательно,  $f = 0,867$ .

Находим активность ионов водорода:

$$a(\text{H}^+) = f \cdot c_b(\text{H}^+) = 0,867 \cdot 0,005 = 0,0043.$$

Тогда  $\text{pH} = -\lg 4,3 \cdot 10^{-3} = 2,37$ .

*Пример 4.* Рассчитайте  $\text{pH}$  0,1 М раствора циановодородной кислоты  $\text{HCN}$ . Определите, как изменится  $\text{pH}$ , если к 1 л раствора добавить 0,1 моль цианида натрия  $\text{NaCN}$ , кажущаяся степень диссоциации которого 0,85?



*Решение.* Слабая циановодородная кислота диссоциирует согласно уравнению  $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ .

Учитывая то, что константа диссоциации  $\text{HCN}$   $K_a = 4,93 \cdot 10^{-10}$ , степень диссоциации кислоты в растворе без добавления соли можно вычислить по упрощенному выражению закона разведения Оствальда:

$$\alpha_{\text{HCN}} = \sqrt{\frac{K_a}{c_{\text{HCN}}}} = \sqrt{\frac{4,93 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,02 \cdot 10^{-5}.$$

Равновесная молярная концентрация иона водорода составит

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c_{\text{HCN}} = 7,02 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 7,02 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, водородный показатель исходного раствора равен

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 5,15.$$

При добавлении в раствор соли  $\text{NaCN}$  равновесие диссоциации кислоты согласно принципу Ле Шателье — Брауна сместится влево (в сторону образования непродиссоциированных молекул кислоты) в результате появления в растворе большого количества ионов  $\text{CN}^-$  за счет диссоциации сильного электролита:



При этом уменьшится концентрация ионов водорода в растворе. т. е. диссоциация слабой кислоты будет подавлена. Новую концентрацию ионов водорода можно обозначить через  $x$  (моль/л). Концентрация ионов  $\text{CN}^-$ , вносимых солью с концентрацией 0.1 моль/л, будет равна:

$$c(\text{CN}^-) = \alpha \cdot c(\text{NaCN}) = 0,1 \cdot 0,85 = 0,085 \text{ моль/л.}$$

Общая концентрация цианид-ионов в новом растворе составит

$$[\text{CN}^-] = x + c(\text{CN}^-) = x + 0,085.$$

Подставляя концентрации ионов в выражение  $K_a$  и учитывая то, что из-за очень незначительной диссоциации кислоты концентрация недиссоциированной кислоты  $[\text{HCN}]$  практически совпадает с исходной концентрацией, получим

$$K_{a(\text{HCN})} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{x(x + 0,085)}{0,1} = \frac{x \cdot 0,085}{0,1} = 4,93 \cdot 10^{-10}.$$

Решая уравнение, находим  $x = [\text{H}^+] = 5,8 \cdot 10^{-1}$  моль/л.

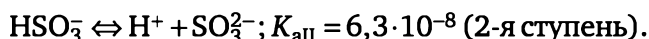
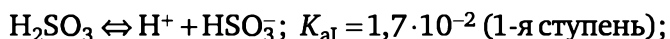
Следовательно, новое значение водородного показателя раствора

$$pH = -\lg 5,8 \cdot 10^{-10} = 9,24.$$

Таким образом, после добавления соли среда раствора изменилась и вместо слабокислой стала слабощелочной, что обусловлено не только подавлением диссоциации слабой кислоты HCN, но и гидролизом по аниону соли NaCN.

*Пример 5.* Оцените степень диссоциации  $\alpha$  в 0,005 М и 0,05 М растворах сернистой кислоты  $H_2SO_3$ .

*Решение.* Для решения следует использовать закон разведения Оствальда и значения констант диссоциации (приложение 2). Сернистая кислота — слабый электролит, она диссоциирует ступенчато:



Поскольку  $K_{aII} < K_{aI}$ , диссоциацией кислоты по 2-й ступени можно в первом приближении пренебречь и рассчитывать  $\alpha$  для 1-й ступени диссоциации.

В то же время значение  $K_{aI}$  относительно велико, поэтому расчет  $\alpha$  следует проводить по строгой формуле Оствальда. Для 0,005 М раствора

$$\alpha = \frac{-K_I + \sqrt{K_{aI}^2 + 4c_B \cdot K_I}}{2c_B} = \frac{-1,7 \cdot 10^{-2} + \sqrt{(1,7 \cdot 10^{-2})^2 + 4 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,7 \cdot 10^{-2}}}{2 \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 0,81.$$

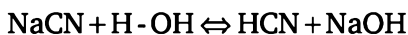
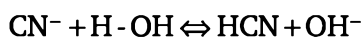
Расчет по приближенной формуле  $K_a \sim a^2 \cdot c$  приводит к величине больше 1, что не имеет смысла. Для 0,05 М раствора получим

$$\alpha = \frac{-1,7 \cdot 10^{-2} + \sqrt{(1,7 \cdot 10^{-2})^2 + 4 \cdot 5 \cdot 10^{-2} \cdot 1,7 \cdot 10^{-2}}}{2 \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 0,44.$$

Расчет по приближенной формуле дает  $\alpha \sim 0,58$ , что существенно отличается от рассчитанного выше. Нетрудно видеть, что с уменьшением концентрации слабого электролита  $\alpha$  увеличивается.

*Пример 6.* Вычислите константу гидролиза  $K_r$ , степень гидролиза  $\alpha_r$  и pH 0,1 М раствора цианида натрия.

*Решение.* Соль NaCN, являясь сильным электролитом, полностью диссоциирует на ионы  $NaCN \rightarrow Na^+ + CN^-$ . Соль NaCN образована сильным основанием NaOH и слабой кислотой HCN, поэтому соль NaCN гидролизуеться по аниону. Записываем ионно-молекулярное и молекулярное уравнение гидролиза:



Гидролитическое равновесие характеризуется константой гидролиза, которое выводится с использованием ионного уравнения гидролиза:

$$K_{\text{равн}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{г}} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a}.$$

Так, константа диссоциации HCN  $K_a = 4,93 \cdot 10^{-10}$ . Тогда

$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{4,93 \cdot 10^{-10}} = 2,03 \cdot 10^{-5}.$$

Поскольку  $K_{\text{г}}$  мала, то степень гидролиза определяется по формуле

$$\alpha_{\text{г}} = \sqrt{\frac{K_{\text{г}}}{c_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{2,03 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,42 \cdot 10^{-2}.$$

Концентрация ионов  $[\text{OH}^-]$  составит  $[\text{OH}^-] = \alpha_{\text{г}} \cdot c_{\text{в}} = 1,42 \cdot 10^{-3}$ . Определим гидроксидный показатель и pH раствора:

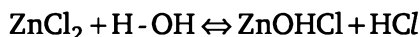
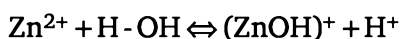
$$\text{pOH} = -\lg 1,42 \cdot 10^{-3} = 2,85,$$

тогда  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,15$ .

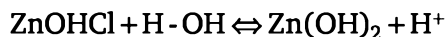
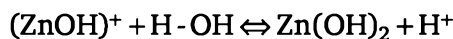
*Пример 7.* Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакции гидролиза по первой и второй ступеням для раствора хлорида цинка. Рассчитайте значение pH 0,01 М раствора соли.

*Решение.* Соль  $\text{ZnCl}_2$  образована слабым основанием  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и сильной кислотой  $\text{HCl}$ , поэтому гидролизуеться по катиону:

1-я ступень



2-я ступень



Определим константы гидролиза для каждой ступени:

$$K_{\text{г(I)}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{b(II)}\text{Zn}(\text{OH})_2}} = \frac{10^{-14}}{4,9 \cdot 10^{-7}} = 2,04 \cdot 10^{-8};$$

$$K_{\text{г(II)}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{b(I)}\text{Zn}(\text{OH})_2}} = \frac{10^{-14}}{1,32 \cdot 10^{-5}} = 7,58 \cdot 10^{-10}.$$

Находим концентрации ионов водорода, образующихся на 1-й и 2-й ступенях гидролиза:

$$[\text{H}^+]_I = \sqrt{K_{r(I)} \cdot c_B} = [\text{H}^+]_I = (2,04 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2})^{1/2} = 1,43 \cdot 10^{-8};$$

$$[\text{H}^+]_{II} = \sqrt{K_{r(II)} \cdot c_B} = (7,58 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-2})^{1/2} = 2,75 \cdot 10^{-6}.$$

Следовательно,

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_I + [\text{H}^+]_{II} = 1,705 \cdot 10^{-5} \text{ и } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 4,77.$$

Для 1-й ступени гидролиза pH можно рассчитать по формуле

$$\text{pH} = -1/2 \cdot \lg(K_{r(I)} \cdot c) = -1/2 \cdot \lg(2,04 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2}) = 4,85,$$

значит, при приближенном расчете pH раствора солей 2-й ступенью гидролиза можно пренебречь.

Зафиксировать величину pH данного раствора лучше всего можно с помощью лакмуса, который изменит свою окраску с синей на красную.

*Пример 8.* Рассчитать объем воды, необходимый для растворения 2,35 г йодида серебра AgI при  $T = 298 \text{ K}$ .

*Решение.* Записываем уравнение гетерогенного равновесия:



Связь между величиной произведения растворимости ПР и растворимостью  $s$ , выраженной в моль/л, определяется выражением

$$\text{ПР}_{\text{AgI}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = s^2.$$

Отсюда растворимость AgI:

$$s = \sqrt{\text{ПР}_{\text{AgI}}} = \sqrt{8,5 \cdot 10^{-17}} = 9,22 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

и масса AgI в одном литре насыщенного раствора (массовая концентрация)

$$m_s(\text{AgI}) = s \cdot M(\text{AgI}) = 9,22 \cdot 10^{-9} \cdot 235 = 2,17 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}.$$

С учетом того что основной объем раствора занимает вода, объем воды, необходимый для растворения 2,35 г AgI, вычисляют по формуле

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{AgI}}}{m_s(\text{AgI})} = \frac{2,35}{2,17 \cdot 10^{-6}} = 1,083 \cdot 10^6 \text{ л} = 1083 \text{ м}^3.$$

## Задания для самостоятельного решения

**Задание 1.** Имеется раствор вещества данной концентрации и плотности (табл. 6). Определите молярную концентрацию вещества ( $c_v$ ), молярную концентрацию эквивалентов вещества ( $c_{эк}$ ), массовую долю растворенного вещества ( $\omega$ , %) в растворе и титр раствора ( $T$ ).

Таблица 6

Номер вари- анта	Вещество	$\rho$ , г/мл	Концентрация			
			$c_{эк}$ моль/л	$\omega$ , %	$c_v$ моль/л	$T$ , г/мл
1	$AlCl_3$	1,016				0,02016
2	$AgNO_3$	1,194	1,4			
3	$CaCl_2$	1,031		4		
4	$Cu(NO_3)_2$	1,036			0,22	
5	$Fe_2(SO_4)_3$	1,181				0,2362
6	$MnCl_2$	1,068		8		
7	$Zn(NO_3)_2$	1,067	0,9			
8	$NiSO_4$	1,21	2,8			
9	$ZnSO_4$	1,084	1,3			
10	$H_2SO_4$	1,038		6		
11	$(NH_4)_2SO_4$	1,069				0,12828
12	$Al_2(SO_4)_3$	1,105	1,3			
13	$Na_2CO_3$	1,05		5		
14	$K_2SO_4$	1,056				0,07392
15	$H_3PO_4$	1,150			3,0	
16	$Co(NO_3)_2$	1,015			0,11	
17	$Mg(NO_3)_2$	1,044		6		
18	$Na_2SO_4$	1,053				0,06318
19	$Ba(NO_3)_2$	1,015	0,5			
20	$FeCl_3$	1,0323		4		
21	$MnSO_4$	1,059				0,06354

Окончание табл. 6

Номер вари- анта	Вещество	$\rho$ , г/мл	Концентрация			
			$c_{эк}$ моль/л	$\omega$ , %	$c_v$ моль/л	$T$ , г/мл
22	$Na_2CO_3$	1,013		2		
23	$ZnCl_2$	1,035	0,6			
24	$MgSO_4$	1,27			2,54	
25	$CoSO_4$	1,08				0,0864
26	$MgCl_2$	1,051		2		
27	$MgSO_4$	1,018	0,34			
28	$Na_2CO_3$	1,02		2,1		
29	$CaCl_2$	1,074	1,74			
30	$Al_2(SO_4)_3$	1,105		6,7		

**Задание 2.** Сколько миллилитров раствора А с заданной массовой долей  $\omega$  (%) и плотностью  $\rho$  (г/мл) потребуется для нейтрализации раствора В, содержащего определенную массу  $m$  растворенного вещества (табл. 7).

Таблица 7

Номер вари- анта	Раствор А			Раствор В	
	Формула вещества	$\omega$ , %	$\rho$ , г/мл	Формула вещества	$m$ , г
1	$H_2SO_4$	4	1,025	KOH	1,4
2	HCl	1,36	1,005	$Ba(OH)_2$	1,71
3	$HNO_3$	4	1,02	$Ca(OH)_2$	0,74
4	$H_3PO_4$	6	1,031	KOH	0,7
5	HCl	2	1,008	$Sr(OH)_2$	0,61
6	KOH	1,3	1,01	$H_2SO_4$	0,49
7	$H_2SO_4$	5,5	1,034	NaOH	0,4
8	NaOH	4,2	1,045	$H_2SO_4$	0,98
9	KOH	8,9	1,079	$H_2SO_4$	0,98
10	$H_3PO_4$	6	1,031	NaOH	0,8

Продолжение табл. 7

Номер вари- анта	Раствор А			Раствор В	
	Формула вещества	$\omega$ , %	$\rho$ , г/мл	Формула вещества	$m$ , г
11	KOH	7,8	1,068	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,33
12	NaOH	6	1,065	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,98
13	NH <sub>4</sub> OH	10,4	0,956	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,47
14	NaOH	11	1,12	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,94
15	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	6	1,031	NH <sub>4</sub> OH	0,7
16	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5	1,016	NaOH	0,4
17	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,15	1,01	NaOH	0,2
18	HNO <sub>3</sub>	4	1,02	Ba(OH) <sub>2</sub>	5,13
19	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4	1,02	LiOH	4,8
20	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5	1,016	Ca(OH) <sub>2</sub>	0,37
21	HCl	4,4	1,02	Sr(OH) <sub>2</sub>	0,61
22	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4	1,025	Ba(OH) <sub>2</sub>	0,71
23	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4	1,02	Ca(OH) <sub>2</sub>	1,11
24	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,5	1,034	LiOH	0,24
25	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4	1,02	KOH	1,68
26	NH <sub>4</sub> OH	12	0,95	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,94
27	HNO <sub>3</sub>	6	1,031	Ca(OH) <sub>2</sub>	0,37
28	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3	1,014	KOH	0,14
29	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4	1,025	NaOH	0,8
30	HCl	5,4	1,025	Ca(OH) <sub>2</sub>	0,74

**Задание 3.** Имеется раствор слабого электролита (табл. 8).

1. Запишите уравнения диссоциации и выражения для констант диссоциации ( $K_d$ ) по всем возможным ступеням, укажите их величины (см. приложение 2).

2. Рассчитайте степень диссоциации слабого электролита, концентрацию ионов  $[H^+]$  в растворе и pH данного раствора с заданной концентрацией электролита.

Таблица 8

Номер вари- анта	Задание 3		Задание 4	Задание 5	
	вещество	$c_{в}$ , моль/л	вещество	вещество	$c_{в}$ , моль/л
1	H <sub>2</sub> Te	0,01	Ag <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	CdSO <sub>4</sub>	0,02
2	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	0,02	Fe(OH) <sub>2</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,02
3	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,001	Be(OH) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> Se	0,03
4	H <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub>	0,02	PbF <sub>2</sub>	Ba(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,04
5	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,025	In(OH) <sub>3</sub>	CoCl <sub>2</sub>	0,05
6	HOBr	0,05	Cd(OH) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> TeO <sub>4</sub>	0,02
7	HOI	0,1	Co(OH) <sub>2</sub>	FeSO <sub>4</sub>	0,01
8	H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	0,5	Cr(OH) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,02
9	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,05	Cu(OH) <sub>2</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,05
10	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	0,02	Ni(OH) <sub>2</sub>	FeBr <sub>3</sub>	0,01
11	H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	0,01	Pb(OH) <sub>2</sub>	NiSO <sub>4</sub>	0,05
12	HOCl	0,05	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> Te	0,01
13	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,01	Mn(OH) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0,01
14	H <sub>2</sub> S	0,005	CaF <sub>2</sub>	MnSO <sub>4</sub>	0,02
15	H <sub>2</sub> Se	0,02	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	0,05
16	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0,001	Sn(OH) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub>	0,01
17	H <sub>2</sub> Te	0,001	BaF <sub>2</sub>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,02
18	H <sub>2</sub> TeO <sub>4</sub>	0,01	Pd(OH) <sub>2</sub>	ZnBr <sub>2</sub>	0,05
19	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,005	SrF <sub>2</sub>	SnCl <sub>2</sub>	0,02
20	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	0,002	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0,01
21	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0,005	Ga(OH) <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	0,01
22	H <sub>2</sub> S	0,02	Sc(OH) <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	0,05
23	H <sub>2</sub> Se	0,05	Zn(OH) <sub>2</sub>	CrCl <sub>2</sub>	0,02
24	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	0,02	Al(OH) <sub>3</sub>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,05
25	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,05	Co(OH) <sub>3</sub>	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,01
26	HOCl	0,01	MgF <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	0,05
27	HF	0,001	PbBr <sub>2</sub>	CdCl <sub>2</sub>	0,03



Окончание табл. 1.2

28	HCN	0,02	PbI <sub>2</sub>	Na <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,05
29	HNO <sub>2</sub>	0,025	Mg(OH) <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,03
30	HCOOH	0,02	Bi(OH) <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,02

**Задание 4.** Имеется насыщенный раствор труднорастворимого электролита (см. табл. 8). Запишите выражение для произведения растворимости ПР и укажите ее величину. Вычислите растворимость данного электролита (в моль/л и г/л) в одном литре воды, используя значение произведения растворимости (см. приложение 3). Рассчитайте, в каком объеме воды можно растворить 0,1 г данного малорастворимого вещества.

**Задание 5.** Имеется раствор соли (см. вариант в табл. 8).

1. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции гидролиза и выражение для константы гидролиза по 1-й ступени ( $K_r$ ).

2. Рассчитайте степень гидролиза ( $\alpha_r$ ) и pH раствора соли с заданной концентрацией, учитывая только 1-ю ступень гидролиза.

3. Какой цвет будет иметь индикатор метиловый оранжевый или фенолфталеин в растворе данной соли?

4. Как изменятся pH раствора соли и окраска индикатора при нагревании и почему?

## 5. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Согласно физической теории учения о растворах (Я. Вант-Гофф, С. Аррениус, В. Нернст и др.) раствора обладают некоторыми общими свойствами, которые зависят от соотношения числа частиц компонентов, природы растворителя и практически не зависят от природы растворенного вещества. Такие свойства получили название *коллигативных* (общих) свойств растворов:

– *понижение давления насыщенного пара компонентов по сравнению с давлением насыщенного пара чистых веществ:* вследствие того что при растворении нелетучего компонента в поверхностном слое жидкости концентрация молекул растворителя уменьшается, уменьшается и давление ее пара  $p$  по сравнению с давлением насыщенного пара над чистым растворителем  $p_0$ . Количественно это выражается *законом Рауля*: отношение понижения давления пара растворителя над раствором нелетучего вещества к давлению пара чистого растворителя  $p_0$  равно мольной доле растворенного вещества  $N_2$ :

$$\frac{\Delta p}{p_0} = N_2;$$

– *повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания (кристаллизации, отвердевания) раствора по сравнению с чистым растворителем:* как следствие понижения давления пара растворителя над раствором нелетучего вещества повышается температура кипения и понижается температура замерзания раствора по сравнению с температурой кипения или замерзания чистого растворителя. Температуре кипения раствора соответствует температура, при которой давление ее насыщенного пара равно внешнему

давлению, температура замерзания — это температура, при которой давление пара над раствором становится равным давлению пара над твердой фазой (*следствия закона Рауля*, табл. 9);

– одно из проявлений коллигативных свойств растворов — явление осмоса. Осмос (от греч. *ostmos* — давление) — это диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую два раствора различной концентрации, из менее концентрированного в более концентрированный раствор. В растворе с большей концентрацией возникает *осмотическое давление*, которое равно избыточному внешнему давлению и которое следует приложить со стороны раствора, чтобы прекратить процесс, т. е. создать условия осмотического равновесия. Это явление выражается уравнением Вант-Гоффа

$$\pi = cRT.$$

Физико-химические свойства растворов электролитов отличаются от свойств растворов неэлектролитов на величину изотонического коэффициента, так как количество растворенных частиц в растворах электролитов, в отличие от растворов неэлектролитов, определяется не только концентрацией раствора, но и степенью диссоциации.

**Изотонический коэффициент  $i$**  — это отношение суммы числа ионов и непродиссоциировавших молекул электролита к начальному числу молекул электролита. Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз число частиц в растворе электролита больше числа частиц в растворе неэлектролита той же концентрации (для растворов неэлектролитов  $i = 1$ , а для растворов электролитов  $i > 1$ ). Степень диссоциации  $\alpha$  электролита связана с изотоническим коэффициентом  $i$  соотношением

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

где  $n$  — число ионов, образующихся при диссоциации электролита.

Законы, описывающие общие физические свойства растворов неэлектролитов и электролитов, приведены в табл. 9.

Таблица 9

Законы	Неэлектролиты	Электролиты
Рауля: – тонометрический	$\Delta p = p_1^0 \cdot N_2$ , или	$\Delta p = p_1^0 \cdot N_2 \cdot i$ , или
– криоскопический	$\frac{p^0 - p_1}{p^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ $\Delta T_{кр} = K_{кр} \cdot c_m$	$\frac{p^0 - p_1}{p^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ $\Delta T_{кр} = i \cdot K_{кр} \cdot c_m$
– эбулиоскопический	$\Delta T_{кип} = K_{эб} \cdot c_m$	$\Delta T_{кип} = i \cdot K_{эб} \cdot c_m$
Вант-Гоффа	$\pi = cRT$	$\pi = i \cdot cRT$

Обозначения:  $\Delta p$  — понижение давления пара растворителя над раствором;  $p_1^0$  — парциальное давление пара растворителя над раствором;  $N_2$  — мольная доля растворенного вещества;  $p^0$  — давление пара над чистым растворителем;  $p_1$  — давление пара растворителя над раствором;  $n_1$  — число молей растворителя;  $n_2$  — число молей растворенного вещества;  $\Delta T_{кр}$  — понижение температуры замерзания (кристаллизации);  $K_{кр}$  — криоскопическая константа растворителя;  $c_m$  — моляльная концентрация растворенного вещества, моль/кг;  $\Delta T_{кип}$  — повышение температуры кипения;  $K_{эб}$  — эбулиоскопическая константа растворителя;  $R$  — универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К));  $T$  — температура, К;  $c$  — молярная концентрация раствора, моль/л;  $\pi$  — осмотическое давление, Па.

## Примеры решения задач

**Пример 1.** При 25 °С давление насыщенного пара воды составляет 3,166 кПа (23,75 мм рт.ст.). Определите при той же температуре давление насыщенного пара над 5 %-м водным раствором карбамида  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

**Решение.** Для идеальных растворов при постоянной температуре в состоянии равновесия между раствором и газовой фазой над ним давление насыщенного пара каждого компонент  $p_i$  выражается уравнением

$$p_i = p \cdot N_i,$$

где  $N$  — мольная доля  $i$ -компонента;  $p_i^0$  — давление пара чистого компонента.

Вычислим мольную долю растворителя  $N_1$  по формуле

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2},$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — число молей растворителя и растворенного вещества соответственно.

В 100 г раствора содержится 5 г карбамида (молярная масса 60 г/моль) и 95 г воды (молярная масса 18 г/моль). Количество карбамида и воды соответственно равно:

$$n_1 = \frac{95}{18} = 5,278 \text{ моль}; \quad n_2 = \frac{5}{60} = 0,083 \text{ моль}.$$

Находим мольную долю растворителя (воды):

$$N_i = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{5,278}{5,278 + 0,083} = 0,985.$$

Следовательно,

$$p_i = p_i^0 \cdot N_i = 0,985 \cdot 3,166 = 3,119 \text{ кПа (или 23,31 мм рт.ст.)}.$$

*Пример 2.* Рассчитайте, при какой температуре должен кристаллизоваться раствор, содержащий в 250 г воды 54 г глюкозы  $C_6H_{12}O_6$ .

*Решение.* Понижение температуры замерзания растворителя (воды) выражается уравнением

$$\Delta T_{\text{кр}} = K_{\text{кр}} \cdot c_m,$$

где  $K_{\text{кр}}$  — криоскопическая постоянная данного растворителя;  $c_m$  — моляльность раствора.

Определим моляльность раствора ( $M(C_6H_{12}O_6) = 180 \text{ г/моль}$ ):

$$c_m = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}} = \frac{54 \cdot 1000}{180 \cdot 250} = 1,2 \text{ моль/кг};$$

$$\Delta T_{\text{кр}} = K_{\text{кр}} \cdot c_m = 1,86 \cdot 1,2 = 2,23^\circ\text{C}.$$

Следовательно, раствор будет кристаллизоваться при  $-2,23^\circ\text{C}$ .

*Пример 3.* Раствор, содержащий 8 г некоторого вещества в 100 г диэтилового эфира, кипит при  $36,86^\circ\text{C}$ , тогда как чистый эфир кипит при  $35,60^\circ\text{C}$ . Определите молекулярную массу растворенного вещества.

*Решение.* Из условия задачи находим разность температур кипения:

$$\Delta T_{\text{кип}} = 36,86 - 35,60 = 1,26^\circ.$$

Повышение температуры кипения раствора определяется по уравнению

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} \cdot c_m,$$

где  $K_{\text{эб}}$  — эбуллиоскопическая постоянная растворителя.

Определяем моляльность раствора:

$$c_m = \frac{\Delta T}{K_{\text{эб}}} = \frac{1,26}{2,02} = 0,624 \text{ моль/1000 г эфира.}$$

Молекулярную массу растворенного вещества выразим из соотношения

$$c_m = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}},$$

откуда

$$M_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{c_m \cdot m_{\text{р-ля}}} = \frac{8 \cdot 1000}{0,624 \cdot 100} = 128,2 \text{ г/моль.}$$

*Пример 4.* Навеска вещества массой 12,42 г растворена в 500 см<sup>3</sup> воды. Давление пара полученного раствора при 20 °С равно 3732,7 Па. Давление пара воды при той же температуре равно 3742 Па. Рассчитайте молярную массу растворенного вещества.

*Решение.* Пользуясь законом Рауля  $\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_1}{n_2}$  и учитывая условия задачи, получим

$$\Delta p = 3742 - 3732,7 = 9,3 \text{ Па; } n_2 = \frac{500}{18} = 27,78 \text{ моль,}$$

тогда число молей ( $n_1$ ) растворенного вещества будет равно

$$n_1 = \frac{\Delta p \cdot n_2}{p_0} = \frac{9,3 \cdot 27,78}{3742} = 0,069 \text{ моль.}$$

$$\text{Поскольку } n_1 = \frac{m}{M_{\text{в-ва}}}, \quad M_{\text{в-ва}} = \frac{m}{n_1} = \frac{12,42}{0,069} = 180 \text{ г/моль.}$$

*Пример 5.* Раствор, содержащий 0,85 г хлорида цинка в 125 г воды, кристаллизуется при -0,23 °С. Определите кажущуюся степень диссоциации ZnCl<sub>2</sub>.

*Решение.* Найдем молярную концентрацию  $c_m$  соли в растворе. Молярная масса ZnCl<sub>2</sub> равна 136,3 г/моль, поэтому

$$c_m = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}} = \frac{0,85 \cdot 1000}{136,3 \cdot 125} = 0,05 \text{ моль/кг.}$$

Определим понижение температуры кристаллизации без учета диссоциации электролита ( $K_{\text{кр}}$  воды равна 1,86):

$$\Delta T_{\text{кр.выч}} = K_{\text{кр}} \cdot c_m = 1,86 \cdot 0,050 = 0,093^\circ\text{C.}$$

Сравнивая найденное значение с экспериментально определенным понижением температуры кристаллизации, вычислим изотонический коэффициент  $i$ :

$$i = \Delta T_{\text{кр}} / \Delta T_{\text{кр.выч}} = 0,23 / 0,093 = 2,47.$$

Кажущуюся степень диссоциации  $\alpha$  соли найдем из соотношения

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

где  $n$  — общее число ионов ( $\text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$ ),

$$\alpha = \frac{(i-1)}{(n-1)} = \frac{2,47-1}{3-1} = 0,735.$$

**Пример 6.** При растворении гидроксида натрия массой 12 г в воде массой 100 г температура кипения повысилась на  $2,65^\circ$ . Определите степень диссоциации (%) гидроксида натрия.

**Решение.** Для сильных электролитов имеем

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot K_{\text{эб}} \cdot c_m,$$

откуда

$$i = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{K_{\text{эб}} \cdot c_m} = \frac{2,65 \cdot 40 \cdot 100}{0,52 \cdot 12 \cdot 1000} = 1,7.$$

Тогда

$$\alpha = \frac{(i-1)}{(n-1)} = \frac{1,7-1}{2-1} = 0,7.$$

**Пример 7.** Определите осмотическое давление раствора сахарозы при  $0^\circ\text{C}$ , если при  $20^\circ\text{C}$  осмотическое давление этого же раствора равно  $1,066 \cdot 10^5$  Па.

**Решение.** Осмотическое давление — это минимальное давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы остановить осмос. Согласно закону Вант-Гоффа осмотическое давление (кПа) равно

$$\pi = A \cdot c,$$

где  $c$  — молярная концентрация раствора, моль/л;  $R$  — молярная газовая постоянная  $8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$ ;  $T$  — температура, К.

Определим концентрацию раствора сахарозы при известной температуре и осмотическом давлении:

$$c = \frac{\pi}{RT} = \frac{107}{8,314 \cdot 293} = 0,044 \text{ моль/л},$$

тогда осмотическое давление сахарозы при 0 °С составит

$$\pi = cRT = 0,044 \cdot 8,314 \cdot 273 = 99,7 \text{ кПа.}$$

Эбуллиоскопическая и криоскопическая константы зависят только от природы растворителя.

## Задания для самостоятельного решения

**Задание 1.** Рассчитайте температуру кипения и замерзания раствора, состав которого представлен в табл. 10.

Температуры кипения, кристаллизации, криоскопическая и эбуллиоскопическая постоянные чистых растворителей приведены в приложении 4.

Таблица 10

Номер вари- анта	Растворитель		Растворенное вещество	
	вещество	масса, г	вещество	масса, г
1	Этанол $C_2H_5OH$	500	Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$	30
2	Вода $H_2O$	500	Мочевина $(NH_2)_2CO$	20
3	Уксусная кислота $CH_3COOH$	100	Антрацен $C_{14}H_{10}$	4,25
4	Хлороформ $CHCl_3$	500	Пропеновая кислота $C_3H_4O_2$	7,2
5	Этанол $C_2H_5OH$	200	Антраниловая кислота $NH_2C_6H_4COOH$	4,0
6	Бензол $C_6H_6$	250	Камфора $C_{10}H_{16}O$	7,55
7	Хлороформ $CHCl_3$	250	Нафталин $C_{10}H_8$	2,35
8	Вода $H_2O$	200	Глицерин $C_3H_5(OH)_3$	11
9	Этанол $C_2H_5OH$	250	Салициловая кислота $C_7H_6O_3$	11
10	Серовуглерод $CS_2$	100	Бензойная кислота $C_6H_5COOH$	2,5



Окончание табл. 10

Номер вари- анта	Растворитель		Растворенное вещество	
	вещество	масса, г	вещество	масса, г
11	Вода $H_2O$	250	Этиленгликоль $(CH_2)_2(OH)_2$	12,5
12	Циклогексан $C_6H_{12}$	50	Пиррол $C_4H_5N$	0,25
13	Бензол $C_6H_6$	150	Сера $S$	0,75
14	Диэтиловый эфир $(C_2H_5)_2O$	50	Анилин $C_6H_5NH_2$	0,7
15	Вода $H_2O$	250	Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	20
16	Бензол $C_6H_6$	50	Фенол $C_6H_6O$	0,9
17	Вода $H_2O$	500	Метанол $CH_3OH$	16
18	Вода $H_2O$	100	Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$	17,1
19	Бензол $C_6H_6$	200	Трихлоруксусная кислота $CCl_3COOH$	4,95
20	Уксусная кислота $CH_3COOH$	200	Ацетон $(CH_3)_2CO$	2,8
21	Ацетон $(CH_3)_2CO$	400	Глицерин $C_3H_5(OH)_3$	9,2
22	Вода $H_2O$	100	Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	4,84
23	Четыреххлористый углерод $CCl_4$		1,45Аспирин $C_9H_8O_4$ 100	
24	Уксусная кислота $CH_3COOH$	50	Антрацен $C_{14}H_{10}$	1,8
25	Этанол $C_2H_5OH$	50	Мочевина $(NH_2)_2CO$	1,25

**Задание 2. Разновариантные задачи**

1. Известно, что при  $42\text{ }^{\circ}\text{C}$  давление насыщенного пара воды равно  $8199,25\text{ Па}$  ( $61,5\text{ мм рт.ст.}$ ). Как изменится давление, если при этой температуре в  $540\text{ мл}$  воды растворить  $36\text{ г}$  глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ?

2. Определите осмотическое давление (в килопаскалях и атмосферах) при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  раствора сахара с массовой долей  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$   $4\%$  и плотностью  $1,014\text{ г/см}^3$ .

3. Осмотическое давление раствора мочевины  $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$  при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  равно  $6,8 \cdot 10^5\text{ Па}$ . Найдите ее массу в  $1\text{ дм}^3$  раствора.

4. Неэлектролит массой  $11,5\text{ г}$  содержится в  $250\text{ см}^3$  раствора. Осмотическое давление этого раствора при  $17\text{ }^{\circ}\text{C}$  равно  $12,04 \cdot 10^5\text{ Па}$ . Определите молярную массу неэлектролита.

5. При  $T$ , равной  $315\text{ К}$ , давление насыщенного пара над водой равно  $82\text{ кПа}$ . Насколько понизится давление насыщенного водяного пара при указанной температуре, если в  $540\text{ г}$  воды растворить  $36\text{ г}$  глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ? Чему равно осмотическое давление такого раствора, если  $\rho = 1,01\text{ г/см}^3$ ?

6. Какова масса растворенного в  $1,5\text{ л}$  раствора анилина  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , если осмотическое давление такого раствора при  $17\text{ }^{\circ}\text{C}$  равно  $193\text{ кПа}$ ?

7. Давление пара раствора, содержащего  $0,05$  моль вещества в воде массой  $90\text{ г}$ , равно  $52,47\text{ кПа}$  при  $34\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Чему равно давление пара воды при этой температуре?

8. Анилин  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$  массой  $3,1\text{ г}$  растворен в эфире массой  $40,2\text{ г}$ . Давление пара полученного раствора равно  $813,9\text{ кПа}$ , а давление пара чистого эфира при той же температуре составляет  $863,8\text{ кПа}$ . Рассчитайте молекулярную массу эфира.

9. Рассчитайте температуру кипения  $T_{\text{кип}}$  и температуру замерзания  $T_{\text{зам}}$  водного раствора глицерина  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  с массовой долей  $15\%$ .

10. Чему равна молярная масса растворенного в  $500\text{ г}$  бензола неэлектролита массой  $76,1\text{ г}$ , если  $T_{\text{зам}}$  понизилась с  $5,4$  до  $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ?

11. Насколько повысится  $T_{\text{кип}}$  и понизится  $T_{\text{зам}}$  раствора по сравнению с чистой водой, если в  $100\text{ г}$  воды растворить  $60\text{ г}$  сахарозы  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ?

12. Какую массу глицерина  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  нужно растворить в  $500\text{ г}$  воды, чтобы повысить температуру кипения на  $1,5\text{ К}$ ?

13. Раствор, содержащий неэлектролит массой  $0,512\text{ г}$  в бензоле массой  $100,000\text{ г}$ , кристаллизуется при  $5,296\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Темпера-

тура кристаллизации бензола равна  $5,500^{\circ}\text{C}$ . Вычислите мольную массу растворенного вещества.

14. Вычислите температуру кристаллизации водного раствора мочевины  $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$ , содержащего мочевины массой 5 г в воде массой 150 г.

15. Раствор, содержащий камфору  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O})$  массой 3,04 г в бензоле массой 100,00 г, кипит при температуре  $80,714^{\circ}\text{C}$ . Температура кипения бензола  $80,200^{\circ}\text{C}$ . Вычислите эбуллиоскопическую константу бензола.

16. Вычислите массовую долю (%) глицерина  $(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)$  в водном растворе, зная, что этот раствор кипит при температуре  $100,39^{\circ}\text{C}$ .

17. Вычислите мольную массу неэлектролита, зная, что раствор, содержащий этот неэлектролит массой 2,25 г в воде массой 250,00 г, кристаллизуется при температуре  $-0,279^{\circ}\text{C}$ .

18. Сколько мочевины  $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$  следует растворить в воде массой 250 г, чтобы температура кипения повысилась на  $0,26^{\circ}$ ?

19. При растворении некоторого неэлектролита массой 2,3 г в воде массой 125,0 г температура кристаллизации понижается на  $0,372^{\circ}$ . Вычислите мольную массу неэлектролита.

20. Какую массу мочевины  $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$  следует растворить в воде массой 75 г, чтобы температура кристаллизации понизилась на  $0,465^{\circ}$ ?

21. Какую массу фенола  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$  следует растворить в бензоле массой 125 г, чтобы температура кристаллизации раствора была ниже температуры кристаллизации бензола на  $1,7^{\circ}$ ?

22. Вычислите температуру кипения раствора нафталина  $(\text{C}_{10}\text{H}_8)$  в бензоле с массовой долей 5 %. Температура кипения бензола  $80,2^{\circ}\text{C}$ .

23. Раствор, содержащий некоторый неэлектролит массой 25,65 г в воде массой 300,00 г, кристаллизуется при температуре  $-0,465^{\circ}\text{C}$ . Вычислите мольную массу неэлектролита.

24. Вычислите криоскопическую константу уксусной кислоты, зная, что раствор, содержащий антрацен  $(\text{C}_{14}\text{H}_{10})$  массой 4,25 г в уксусной кислоте массой 100,00 г, кристаллизуется при  $T = 15,718^{\circ}\text{C}$ . Температура кристаллизации уксусной кислоты  $16,650^{\circ}\text{C}$ .

25. При растворении серы массой 4,86 г в бензоле массой 60,00 г температура его кипения повысилась на  $0,81^{\circ}$ . Из скольких атомов состоит молекула серы в этом растворе?

26. Температура кристаллизации раствора, содержащего некоторый неэлектролит массой 66,3 г в воде массой 500,0 г, равна  $-0,558^{\circ}\text{C}$ . Вычислите молярную массу неэлектролита.

27. Вычислите температуру кристаллизации раствора этилового спирта ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) с массовой долей 2 %.

28. Определите формулу вещества, в котором массовая доля углерода составляет 40,00 %, водорода 6,66 %, серы 53,34 %. Раствор, содержащий это вещество массой 0,3 г в бензоле массой 27,0 г, имеет температуру замерзания на  $0,308^{\circ}$  ниже температуры замерзания бензола.

29. Определите формулу вещества, содержащего 40 % углерода, 6,66 % водорода и 53,33 % кислорода, если 2 %-й водный раствор этого вещества замерзает при температуре  $-0,21^{\circ}\text{C}$ .

30. Раствор, содержащий пероксид водорода массой 1,477 г в воде массой 100,00 г, замерзает при температуре  $-0,805^{\circ}\text{C}$ . Вычислите молекулярную массу пероксида водорода.

31. Температура кипения раствора, содержащего салициловую кислоту ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ ) массой 5,7 г в спирте массой 125,0 г, равна  $78,4^{\circ}\text{C}$ . Температура кипения чистого спирта равна  $78,0^{\circ}\text{C}$ . Вычислите эбуллиоскопическую константу спирта.

32. Раствор, состоящий из 4,6 г  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  и 200 г ацетона, кипит при  $T = 56,73^{\circ}\text{C}$ . Чистый ацетон закипает при  $T = 56,3^{\circ}\text{C}$ . Вычислите эбуллиоскопическую константу ацетона.

33. 2,04 г глицерина, растворенные в 100 г воды, понижают температуру замерзания раствора (по сравнению с температурой замерзания чистой воды) на  $0,414^{\circ}$ . Вычислите молекулярный вес глицерина.

34. Для приготовления антифриза на 20 л воды взято 6 л глицерина  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ . Чему приблизительно равна температура замерзания приготовленного антифриза? Плотность глицерина равна  $1,26\text{ г/см}^3$ .

35. В каких объемных отношениях надо взять воду и этиленгликоль  $(\text{CH}_2)_2(\text{OH})_2$  ( $\rho = 1,116$ ), чтобы приготовленный из них антифриз замерзал при температуре  $-20^{\circ}\text{C}$ ?

36. Раствор, содержащий карбонат натрия массой 0,53 г в воде массой 200,00 г, кристаллизуется при  $-0,13^{\circ}\text{C}$ . Вычислите кажущуюся степень диссоциации этой соли.

37. Определите степень диссоциации (%) раствора, содержащего хлорид аммония массой 1,07 г в  $200\text{ см}^3$  воды, если температура кипения этого раствора равна  $100,09^{\circ}\text{C}$ .

38. Определите изотонический коэффициент раствора, содержащего KOH массой 2,1 г в воде массой 250,0 г и замерзающего при температуре  $-0,519^{\circ}\text{C}$ .

39. Какое значение имеет степень диссоциации (%) раствора хлорида кобальта, моляльность которого равна 0,12 моль/кг, если он замерзает при температуре  $-0,62^{\circ}\text{C}$ ?

40. При растворении 101,1 г  $\text{KNO}_3$  в 1 л воды температура замерзания понизилась на  $3,01^{\circ}$ . Определите кажущуюся степень диссоциации  $\text{KNO}_3$  в полученном растворе.

41. Определите моляльность раствора бинарного электролита, если его водный раствор замерзает при температуре  $-0,31^{\circ}\text{C}$ , а степень диссоциации равна 66,5 %.

42. Кажущиеся степени диссоциации 0,1 М растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{AlCl}_3$  приблизительно одинаковые. Какой раствор будет замерзать при более низкой и кипеть при более высокой температуре?

43. Раствор KCl, моляльность которого равна 1 моль/кг, замерзает при температуре  $-3,36^{\circ}\text{C}$ . Определите изотонический коэффициент и степень диссоциации (%).

44. Растворы, в равном количестве воды содержащие: первый — 0,5 моля глюкозы, второй — 0,2 моля  $\text{CaCl}_2$ , кипят при одинаковой температуре. Определите кажущуюся степень диссоциации  $\text{CaCl}_2$  в полученном растворе.

45. Чему равен изотонический коэффициент 0,1 моль/кг раствора сульфата цинка, если экспериментально найденная степень диссоциации равна 40 %. При какой температуре начнется кристаллизация?

## 6. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

*Дисперсные системы* — это гетерогенные или гомогенные системы, состоящие из двух и более фаз: твердой, жидкой и газовой. Характеризуются сильно развитой поверхностью раздела между фазами. Фаза, являющаяся непрерывной (сплошной) и играющая роль растворителя, называется дисперсионной средой (ДС); другая фаза, раздробленная и распределенная в объеме ДС, — дисперсной фазой (ДФ). Дисперсных фаз (в виде мелких кристаллов, твердых аморфных частиц, капель или пузырьков) в системе может быть несколько. Например, в воздушной дисперсионной среде могут присутствовать частицы пыли разного химического состава и строения, капельки воды.

### Классификация дисперсных систем

#### 1. По степени дисперсности (размеру частиц):

- грубодисперсные  $d \geq 10^{-5}$  м (10 мкм) — пыли, пески;
- микрогетерогенные ( $10^{-5}$ — $10^{-7}$  м) — эмульсии, суспензии (взвеси), пены;
- ультрамикрогетерогенные или коллоидно-дисперсные в жидкой среде ( $10^{-7}$ — $10^{-9}$  м) — лиозоли (золи с жидкой ДС: гидрозолы — если растворитель вода, органозоли — растворитель органическое соединение), аэрозоли (золи с газообразной ДС);
- молекулярно или ионодисперсные (истинные растворы)  $< 10^{-9}$  м.

Частицы зольей невидимы в оптический микроскоп, водные системы прозрачны, фильтруются через обычные фильтры.

Самую большую удельную поверхность  $S_{уд}$  имеют коллоидные растворы, в истинных растворах межфазные поверхности отсутствуют.

#### 2. По степени взаимодействия между частицами дисперсной фазы:

- свободнодисперсные — частицы не связаны, это системы, обладающие текучестью, как обычные жидкости и растворы (коллоидные растворы, взвеси, суспензии). Дисперсная фаза подвижная;

- **связнодисперсные** — это структурированные системы, имеющие пространственную сетку, каркас и приобретающие свойства полутвердых тел (гели, пористые тела, аморфные осадки). Дисперсионная среда твердая, частицы дисперсной фазы связаны между собой и могут свободно перемещаться.

3. По взаимодействию между дисперсной фазой и дисперсионной средой (для жидкой среды).

Системы с интенсивным взаимодействием фазы и среды с образованием, например в жидкостях, на поверхности дисперсной фазы сольватных слоев называются **лиофильными** (гидрофильными) (от греч. *lyo* — растворяю, *phileo* — люблю). Лиофильность (для воды — гидрофильность, для масел и жиров — олеофильность) означает хорошее смачивание, малое межфазное натяжение, устойчивость поверхностей к взаимному слипанию. При слабом взаимодействии дисперсной фазы и дисперсионной среды системы называются **лиофобными** (гидрофобными) (от греч. *phobos* — страх). Лиофобность (гидрофобность, олеофобность) - противоположное понятие лиофильности.

4. По агрегатному состоянию.

Дисперсная фаза и дисперсионная среда могут находиться в **трех агрегатных состояниях** (твердое, жидкое, газообразное). Комбинируя попарно эти агрегатные состояния, можно получить девять различных состояний (табл. 11).

Таблица 11

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Название системы	Примеры
Газ	Газ	Дисперсная система не образуется	Смеси некоторых газов при высоких давлениях
	Жидкость	Пена	Пена газированной воды, пузырьки газа в жидкости, мыльная пена, противопожарная пена, пастила
	Твердое тело	Твердая пена	Пенопласт, микропористая резина, пемза, хлеб, сыр, гели, древесный уголь, пенопласт, пенобетон, силикагель



Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Название системы	Примеры
Жидкость	Газ	Аэрозоль	Туман, облака, струя из аэрозольного баллона
	Жидкость	Эмульсия	Молоко, сливочное масло, майонез, крем, мазь, нефть, латекс
	Твердое тело	Твердая эмульсия	Жемчуг, опал, почвы, грунты
Твердое тело	Газ	Аэрозоль, порошок	Пыль, дым, мука, цемент
	Жидкость	Суспензия (взвеси), золь (коллоидный раствор)	Глина, паста, ил, жидкие смазочные масла с добавкой графита или MoS, шоколад, какао
	Твердое тело	Твердый золь	Металлические сплавы, цветные стекла, минералы, аметисты, бетоны, эмали, композиционные материалы

### Методы получения коллоидных систем

Все методы получения коллоидных систем разделяют на две группы:

- 1) *диспергационные* — измельчение крупных частиц до коллоидной степени дисперсности;
- 2) *конденсационные* — коллоидное состояние возникает в результате объединения молекул или ионов вещества.

Диспергирование можно проводить различными способами:

- механическое дробление, истирание, взрывы (для твердых веществ); встряхивание, быстрое перемешивание (для жидкостей); барботирование (для газов) др.;
- ультразвуковое дробление;
- электрическое дробление (в вольтовой дуге или высокочастотным разрядом);
- химическое дробление — пептизация.

Пептизацией называется распад структуры на образующие ее частицы при промывании осадка достаточным количеством жидкости или под действием специальных веществ — пептизаторов.



Конденсационные методы образования коллоидных растворов разделяют на физические и химические.

а) Физические методы основаны на выделении частиц новой фазы из пара (при конденсации) или из жидкости (при кристаллизации):

- конденсация пара в газовой среде (образование тумана, облаков, дыма);

- конденсация пара в жидкости (образование золя ртути в холодной воде);

- метод замены растворителя (получение канифоли при замене спирта на воду);

- аэрозольный метод (получение наночастиц металлов — Co, Ni, Cu, Al, Ag, Au — и их соединений);

- распылительная сушка;

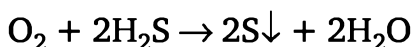
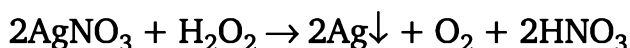
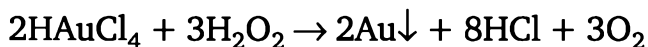
- криохимический метод — конденсация паров (например, металлов) при сверхнизких температурах;

- совместная конденсация веществ, не растворимых друг в друге, (золи металлов Al, Na, K в органических растворителях) - испарение и совместная конденсация в вакууме;

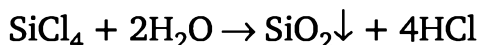
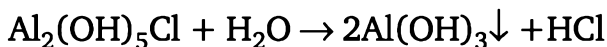
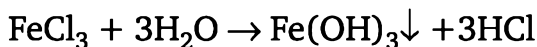
- золь-гель метод и другие.

б) Химические методы конденсации называются по типу химической реакции, сопровождающейся образованием мало-растворимого соединения:

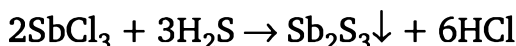
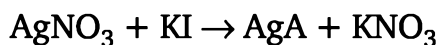
1) окислительно-восстановительные реакции:



2) реакции гидролиза:



3) реакции ионного обмена:



Во всех случаях коллоидные системы можно получить только тогда, когда ДФ обладает малой растворимостью в ДС. Также

необходимо, чтобы между частицами и средой существовало взаимодействие, препятствующее связыванию частиц друг с другом.

Высокодисперсный коллоидный раствор внешне не отличается от истинного (молекулярного) раствора. Различие между ними можно установить по оптическим свойствам. Золи способны рассеивать свет, в результате чего наблюдается:

а) *конус Тиндаля*, не образующийся при прохождении светового луча через сосуд с истинным раствором;

б) *опалесценция* — различие окраски коллоидного раствора в проходящем и отраженном свете.

Если в темноте световой луч пропустить через прозрачный коллоидный раствор, то в золе будет заметен светящийся конус светового пучка. В истинных растворах или чистых жидкостях это явление не наблюдается.

Цвет опалесценции золь преимущественно голубой. Объясняется это тем, что желтые и красные лучи (с большой длиной волны) мало рассеиваются и проходят через систему, а голубые и синие (с меньшей длиной волны) хорошо рассеиваются.

Иногда по внешнему виду коллоидный раствор трудно отличить от истинного, поэтому коллоидную природу полученного раствора подтверждают путем наблюдения в сильном световом луче, проходящем через заполненную кювету с плоскопараллельными стенками. В качестве источника света может служить проекционный фонарь или любой источник направленного светового пучка.

Знак заряда коллоидных частиц золь можно определить методом электрофореза, а для окрашенных золь — методом капиллярного анализа.

### Строение коллоидных частиц

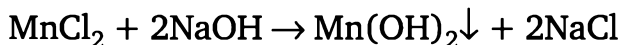
Всякий золь состоит из *мицелл* (дисперсная фаза) и интермицеллярной жидкости (дисперсионная среда). Мицелла состоит из ядра, окруженного двойным электрическим слоем (ДЭС).

Рост кристаллов и стабилизация коллоидной системы обеспечивается специальными веществами электролитами-стабилизаторами. Ионы стабилизатора, адсорбируясь на поверхности микрокристаллика — *агрегата*, образуют заряженный слой, на основе которого и формируется двойной электрический слой. ДЭС состоит из адсорбционного и диффузного слоев, образуется адсорбционным путем и путем поверхностной диссоциации.

Природа стабилизатора определяется согласно правилу Панета — Фаянса: на кристалликах агрегата энергично адсор-

бируются из окружающего раствора те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки малорастворимого соединения. В связи с этим стабилизатором могут служить ионы любого из реагентов, используемых для получения вещества дисперсной фазы, если этот реагент взят в избытке. В зависимости от природы стабилизатора на основе одного и того же агрегата возможно образование мицелл двух видов.

Например, в результате реакции ионного обмена

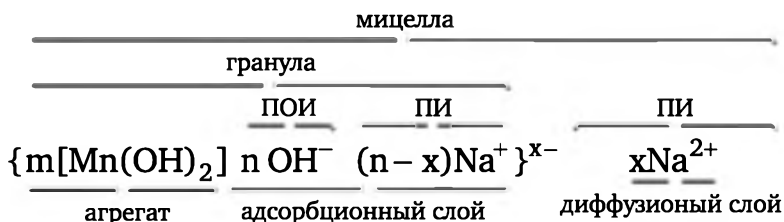


образуется золь малорастворимого соединения гидроксида марганца(II)  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , строение мицеллы которого можно записать следующим образом:

а) в случае избытка  $\text{MnCl}_2$



б) в случае избытка  $\text{NaOH}$



Составные части мицеллы:

*агрегат* — мельчайший кристаллик, состоящий из некоторого количества молекул ( $m$ ), нерастворимый в дисперсной среде вещества;

*ядро* — включает агрегат и *потенциалопределяющие ионы* (ПОИ), входящие в *адсорбционный слой* (ионы стабилизатора);

*гранула* — заряженная, вследствие неполной компенсации заряда ПОИ, включает ядро и *противоионы* (ПИ) адсорбционного слоя;

*мицелла* — состоит из гранулы и ПИ диффузионного слоя. Мицелла электронейтральна.

### Устойчивость коллоидных систем

*Устойчивостью* коллоидных систем называют неизменность во времени ее основных характеристик — дисперсности

и равномерного распределения частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде. Иногда требуется сохранить устойчивость (например, в процессе получения покрытий), в других случаях нарушить устойчивость (очистка сточных вод).

Устойчивость дисперсных систем разделяют на два вида:

- *седиментационную* (устойчивость частиц дисперсной фазы к оседанию);
- *агрегативную* (устойчивость частиц дисперсной фазы объединению в агрегаты).

Слипание частиц дисперсной фазы, их объединение в агрегаты называется **коагуляцией**. Она приводит к выпадению осадка, т. е. к разрушению коллоидной системы.

Лиофобные коллоиды термодинамически неустойчивы. Основными факторами, определяющими агрегативную устойчивость коллоидных систем, являются:

- электростатическое отталкивание между гранулами;
- наличие адсорбционных и сольватных слоев на поверхности частиц дисперсной фазы.

Для лиофобных коллоидов преобладает электростатический фактор.

Коагуляция лиофобных коллоидов может быть вызвана различными причинами, которые способствуют разрушению электростатического барьера между частицами (нагрев, действие электромагнитных полей, добавка электролита). При этом наблюдаются следующие закономерности.

1. Все сильные электролиты вызывает коагуляцию коллоидного раствора при увеличении их концентрации  $c_k$  в растворе до определенного значения, называемого **порогом коагуляции**, или **концентрацией коагуляции**. Величина, обратная  $c_k$ , называется **коагулирующей способностью электролита** ( $V_k$ ):

$$V_k = \frac{1}{c_k}, \text{ л/моль.}$$

Эта величина соответствует объему коллоидного раствора, коагуляция которого вызвана действием 1 моль ионов электролита.

2. Коагуляция обусловлена действием того иона электролита, заряд которого противоположен собственному заряду коллоидной частицы (гранулы).

3. Коагулирующее действие электролита тем сильнее, чем выше заряд иона, вызывающего коагуляцию (**правило Шульце — Гарди**).

Порог коагуляции обратно пропорционален заряду иона, вызывающего коагуляцию, взятому в шестой степени (правило значимости):

$$c_k = \frac{1}{z^6}.$$

Следовательно, наилучшим коагулятором является тот электролит, который имеет наименьший порог коагуляции для данного золя. Поэтому наиболее интенсивно коагуляция вызывается многозарядными ионами, противоположными по знаку собственному заряду коллоидных частиц.

Для ионов одинаковой валентности коагулирующая способность возрастает с увеличением эффективного радиуса иона (или с уменьшением радиуса гидратированного иона). Например, катионы щелочных металлов по коагулирующей способности можно расположить в следующий лиотропный ряд:



Во всех случаях причиной коагуляции является уменьшение связи мицелл с окружающих их дисперсионной средой.

## Задания для самостоятельного решения

*Задание 1.* Даны растворы двух реагентов (табл. 12).

1. Напишите молекулярное уравнение химической реакции образования коллоидной частицы при смешивании двух растворов.

2. Определите, какой реагент взят в избытке.

3. Составьте формулу мицеллы, обозначьте и назовите ее составные части.

4. Определите заряд коллоидной частицы и укажите, к какому электроду будут перемещаться частицы золя в постоянном электрическом поле.

5. Какой из указанных электролитов будет обладать: а) наилучшим коагулирующим действием, б) наименьшим порогом коагуляции. Объясните, почему?

*Задание 2. Разновариантные задачи*

1. Золь  $\text{BaSO}_4$  получен смешиванием некоторых объемов одинаковой концентрации  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Напишите формулу мицеллы, если в электрическом поле гранула перемещается по аноду. Какой электролит взят в избытке?

2. В каком объемном отношении следует смешать 0,029 %-й раствор NaCl ( $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ ) и 0,001 н. раствор  $\text{AgNO}_3$ , чтобы получить отрицательно заряженные частицы золя  $\text{AgCl}$ ? Напишите формулу мицеллы.

3. Напишите формулы мицеллы  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , стабилизированного  $\text{AlCl}_3$ . Какой из электролитов —  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{FeCl}_3$  является лучшим коагулятором для указанного золя?

4. Напишите формулу мицеллы, если в растворе при образовании золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  присутствуют ионы  $\text{Fe}^{+3}$  и  $\text{Cl}^-$ . Укажите знак заряда гранулы.

5. Золь  $\text{AgI}$  получен смешиванием  $8 \text{ см}^3$  0,05 М раствора  $\text{KI}$  и  $10 \text{ см}^3$  0,02 М раствора  $\text{AgNO}_3$ . Напишите формулу образовавшейся мицеллы и объясните, к какому электроду будет двигаться гранула в электрическом поле.

6. В каком порядке следует сливать растворы  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ , чтобы получить коллоидную систему с частицами, имеющими положительные электрические заряды? Напишите формулу мицеллы. Какой из электролитов поспособствует разрушению золя?

7. В каком порядке следует сливать растворы  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{K}_2\text{S}$ , чтобы получить коллоидную систему с частицами, несущими отрицательные электрические заряды? Напишите формулу мицеллы.

8. Золь сернокислого бария получен смешением равных объемов растворов  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Напишите формулу мицеллы. Одинаковы ли исходные концентрации растворов, если частицы золя перемещаются к аноду?

9. Для получения золя  $\text{AgCl}$  смешали  $10 \text{ см}^3$  0,02 н. раствора  $\text{KCl}$  и  $10 \text{ см}^3$  0,05 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ . Напишите формулу мицеллы этого золя и укажите направление движения частиц при электрофорезе.

10. Золь  $\text{Al}(\text{OH})_3$  получен смешением равных объемов растворов  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{NaOH}$ . Напишите формулу мицеллы золя. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если при электрофорезе частицы движутся к катоду?

11. Золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  получен методом гидролиза  $\text{FeCl}_3$ . Напишите формулу мицеллы, если считать, что стабилизатором золя является оксихлорид железа.

12. Золь  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  получен смешением равных объемов растворов  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{NaOH}$ . Напишите формулу мицеллы золя. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если частицы движутся к катоду?

Таблица 12

Номер варианта	Раствор I			Раствор II			Электролиты, вызывающие коагуляцию
	вещество	$c_{в}$ , моль/л	$V$ , мл	вещество	$c_{в}$ , моль/л	$V$ , мл	
1	$Sr(NO_3)_2$	0,05	20	$Na_2SO_4$	0,01	20	$KCl$ , $ZnSO_4$ , $Na_3PO_4$
2	$Pb(NO_3)_2$	0,1	100	$KCl$	0,1	200	$K_3PO_4$ , $CaCl_2$ , $Al_2(SO_4)_3$
3	$FeCl_2$	0,001	50	$Na_2S$	0,002	50	$Na_3PO_4$ , $Ca(NO_3)_2$ , $Fe_2(SO_4)_3$
4	$BaCl_2$	0,01	100	$K_3PO_4$	0,02	100	$Na_3PO_4$ , $Ca(NO_3)_2$ , $Fe_2(SO_4)_3$
5	$Na_2CO_3$	0,5	50	$Ni(NO_3)_2$	0,1	50	$K_3PO_4$ , $CaCl_2$ , $Al_2(SO_4)_3$
6	$CdCl_2$	0,02	50	$KOH$	0,01	50	$K_3PO_4$ , $CaCl_2$ , $Fe_2(SO_4)_3$
7	$Ni(N_2O_3)_2$	0,02	100	$K_2S$	0,02	50	$AlCl_3$ , $FeSO_4$ , $K_3PO_4$
8	$Mg(NO_3)_2$	0,5	20	$NaF$	0,1	20	$FeCl_3$ , $ZnSO_4$ , $Na_3PO_4$
9	$AlCl_3$	0,01	50	$K_3PO_4$	0,05	50	$ZnCl_2$ , $K_3PO_4$ , $Fe_2(SO_4)_3$
10	$Ca(NO_3)_2$	0,2	25	$K_2CO_3$	0,1	25	$AlCl_3$ , $CuSO_4$ , $K_3PO_4$
11	$SnCl_2$	0,05	50	$KOH$	0,01	5	$K_3PO_4$ , $CaCl_2$ , $Al_2(SO_4)_3$
12	$ZnSO_4$	0,001	100	$K_2SiO_3$	0,01	100	$Bi(NO_3)_3$ , $CuSO_4$ , $K_3PO_4$
13	$Bi(NO_3)_3$	0,02	20	$K_2S$	0,002	20	$Na_3PO_4$ , $ZnCl_2$ , $Al_2(SO_4)_3$
14	$MnCl_2$	0,05	50	$NaOH$	0,05	5	$K_3PO_4$ , $CaCl_2$ , $Al_2(SO_4)_3$
15	$(NH_4)_2SO_4$	0,05	20	$AgNO_3$	0,01	20	$KI$ , $Na_3PO_4$ , $Al_2(SO_4)_3$



Номер варианта	Раствор I			Раствор II			Электролиты, вызывающие коагуляцию
	вещество	$c_{в}$ , моль/л	V, мл	вещество	$c_{в}$ , моль/л	V, мл	
16	CuSO <sub>4</sub>	0,02	50	K <sub>2</sub> S	0,01	50	CaBr <sub>2</sub> , K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
17	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,005	10	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,05	10	NiSO <sub>4</sub> , K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
18	CoCl <sub>2</sub>	0,05	250	K <sub>2</sub> S	0,1	50	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , ZnSO <sub>4</sub>
19	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1	50	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,5	50	FeSO <sub>4</sub> , Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
20	CrCl <sub>3</sub>	0,025	20	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,25	20	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
21	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	20	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1	20	NaCl, ZnSO <sub>4</sub> , Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
22	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1	100	KCl	0,01	100	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CaCl <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
23	FeCl <sub>2</sub>	0,02	250	Na <sub>2</sub> S	0,01	250	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
24	BaCl <sub>2</sub>	0,02	100	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,01	100	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
25	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,01	50	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,05	50	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CaCl <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
26	MnCl <sub>2</sub>	0,01	50	Na <sub>2</sub> S	0,05	50	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CaCl <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
27	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	20	K <sub>2</sub> S	0,02	20	FeCl <sub>3</sub> , CuSO <sub>4</sub> , K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
28	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	20	NaF	0,05	20	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , ZnCl <sub>2</sub> , Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
29	AlCl <sub>3</sub>	0,05	200	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,01	200	ZnCl <sub>2</sub> , K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
30	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	50	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,02	50	AlCl <sub>3</sub> , CuSO <sub>4</sub> , K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>



13. После неполного титрования раствора  $\text{KBr}$  раствором  $\text{AgNO}_3$  образуется коллоидный раствор. Запишите уравнение реакции получения коллоидного раствора и схему строения мицеллы.

14. Напишите схему строения мицеллы карбоната кальция, полученного при взаимодействии  $20 \text{ см}^3$   $0,005 \text{ М}$  раствора нитрата кальция с  $25 \text{ см}^3$   $0,002 \text{ М}$  раствора карбоната натрия. Укажите направление движения частиц при электрофорезе.

15. Напишите схему строения мицеллы золя кремниевой кислоты, полученного при взаимодействии  $10 \text{ см}^3$  раствора силиката натрия с  $10 \text{ см}^3$  раствора соляной кислоты равной молярной концентрации. Укажите направление движения частиц при электрофорезе.

16. В реакцию ввели  $15 \text{ см}^3$   $0,02 \text{ М}$  раствора серной кислоты и  $25 \text{ см}^3$  раствора нитрата свинца с массовой долей соли в растворе  $0,01 \%$  ( $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ ). Напишите формулу мицеллы золя. Какой из электролитов  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  будет иметь наименьшую коагулирующую способность к полученному золю.

17.  $1 \text{ см}^3$   $20 \%$ -го раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  разбавили водой до  $10 \text{ см}^3$ . К этому разбавленному раствору добавили при взбалтывании  $0,02 \text{ см}^3$   $30 \%$ -го раствора  $\text{AlCl}_3$ . Образуется бесцветный опалесцирующий золь гидроксида алюминия. Запишите уравнение реакции получения коллоидного раствора и схему строения мицеллы.

18. К  $1 \text{ см}^3$   $1,5 \%$ -го раствора  $\text{KMnO}_4$  в пробирке добавили  $10 \text{ см}^3$  воды. По каплям внесли  $0,5 \text{ см}^3$   $1 \%$ -го раствора тиосульфата натрия.

Запишите окислительно-восстановительную реакцию получения золя оксида марганца (ГУ) и схему строения мицеллы.

19. Напишите схему строения мицеллы гидроксида хрома(III), полученного при добавлении к  $20 \text{ см}^3$   $0,01 \text{ М}$  раствора сульфата хрома (III)  $2 \text{ см}^3$   $0,02 \text{ М}$  раствора гидроксида натрия. Запишите уравнение реакции получения коллоидного раствора и схему строения мицеллы. Укажите направление движения коллоидных частиц при электрофорезе.

20. Золь сернокислого серебра получен смешением равных объемов растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Напишите формулу мицеллы. Одинаковы ли исходные концентрации растворов, если частицы золя перемещаются к катоду?

## 7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Электрохимические процессы протекают в электрохимических системах, представляющих собой устройство, в котором осуществляются взаимные превращения электрической и химической форм энергии. Конструктивно каждая *электрохимическая система* состоит из двух электродов и находящегося с ними в контакте электролита. В ней протекают как минимум одна реакция окисления и одна реакция восстановления. Электроды (обычно металлы) являются проводниками 1-го рода, т. е. обладают электронной проводимостью. Электролиты (расплавы или растворы) или проводники 2-го рода обладают ионной проводимостью.

**Электродными процессами** называют окислительно-восстановительные реакции, происходящие на границе раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов или ионов).

**Электрод** — это система, состоящая из двух контактирующих фаз: материала с электронной проводимостью и ионного проводника (расплав, раствор электролита или твердый электролит). Электролитами служат расплавы солей, оксидов или гидроксидов, растворы солей, кислот или оснований в полярных растворителях, а также твердые электролиты.

**Электродом 1 рода** является металлическая пластинка, изготовленная из простого вещества (металла или полупроводника) и погруженная в раствор (расплав) электролита, содержащий одноименные ионы.

**Электрод 2 рода** — это система, в которой металл покрыт слоем его труднорастворимой соли (или оксида), а раствор содержит анионы этой соли (или  $\text{OH}^-$ ). Электроды изображают в виде схемы: слева от вертикальной черты, означающей границу раздела фаз, указывают вещества, находящиеся в растворе; справа — вещества, образующие электродный материал, например,  $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$  — цинковый электрод.

При погружении металла в водный раствор его соли между металлической фазой и раствором будут происходить взаимно обратные процессы ионизации и осаждения металла:



При равновесии скорость растворения металла (процесс окисления) равна скорости разряда его ионов (процесс восстановления). Потенциал, устанавливающийся на электроде при окислительно-восстановительном равновесии, называется **равновесным электродным потенциалом**. Измерить его можно с помощью другого электрода — *электрода сравнения*, в качестве которого часто применяется водородный электрод. Потенциал водородного электрода в стандартных условиях ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $1,01 \text{ кПа}$ , концентрация ионов водорода в растворе равна  $1 \text{ моль/л}$ ) принят равным нулю  $E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В.}$

Измеренную при стандартных условиях разность потенциалов между исследуемым электродом и электродом сравнения называют **стандартным электродным потенциалом** и обозначают  $E_{\text{Ox/Red}}^0$ .

Электродный потенциал любой окислительно-восстановительной системы, находящейся в нестандартных условиях, можно рассчитать по **уравнению Нернста**:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{[\text{Ox}]}}{a_{[\text{Red}]}} ,$$

где  $E^0$  — стандартный электродный потенциал, В;  $R$  — универсальная газовая постоянная  $8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ;  $T$  — абсолютная температура, К;  $F$  — число Фарадея,  $F = 96\,500 \text{ Кл/моль}$ ;  $n$  — число электронов, участвующих в электродной реакции;  $a_{[\text{Ox}]}$ ,  $a_{[\text{Red}]}$  — активность окисленной и восстановленной форм в электродной реакции  $\text{Ox} + ne^{-} \leftrightarrow \text{Red}$ .

Величина равновесного электродного потенциала металлического электрода зависит от активности ионов металла в растворе (молярной концентрации электролита), температуры и природы самого электрода. Данная зависимость выражается уравнением Нернста

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

При н.у. ( $a_{\text{Me}^{n+}} \sim c_{\text{Me}^{n+}} = 1 \text{ моль/л}$ ,  $p = 1 \text{ атм}$ ,  $T = 298 \text{ К}$ ) уравнение Нернста имеет вид

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg c_{\text{Me}^{n+}}.$$

Уравнение Нернста применимо и для газовых электродов, например:

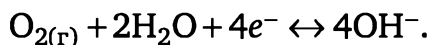
а) для водородного электрода в кислой среде — в зависимости от активности (или молярной) концентрации кислоты в растворе и давления газообразного водорода над раствором (при  $T = 298 \text{ K}$ ):

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} = 0,0591 \lg a_{\text{H}^+} - 0,02951 \lg p_{\text{H}_2},$$

при  $p_{\text{H}_2} = \text{const} = 1 \text{ атм}$  уравнение имеет вид

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0591 \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{ pH};$$

б) в щелочной среде кислородному электроду соответствует уравнение электродного потенциала



Уравнение Нернста для кислородного электрода при  $T = 298 \text{ K}$  имеет вид

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} &= E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{p_{\text{O}_2}^{0,25} a_{\text{H}_2\text{O}}^{0,5}}{p_{\text{OH}^-}} = \\ &= 1,229 - 0,059 \text{ pH} + 0,01471 \lg p_{\text{O}_2} \end{aligned}$$

или при  $p_{\text{O}_2} = 1$

$$E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} = 1,229 - 0,059 \text{ pH}.$$

Устройство, в котором энергия химических реакций преобразуется в электрическую энергию, называется *гальваническим элементом*. Напротив, устройство, в котором при прохождении электрического тока через электролит происходят химические реакции, называется *электролизером*.

Основные составные части гальванического элемента (ГЭ):

- два электрода (полуэлемента), помещенные в раствор электролитов. На границе раздела «проводник 1-го рода (электрод) — проводник 2-го рода (электролит)» возникает равно-

весный потенциал. На электродах протекают процессы окисления или восстановления — *электродные реакции*. Электрод, на котором происходит окисление, называется *анодом*, электрод, на котором происходит восстановление, называется *катодом*;

- растворы электролитов, в которые погружены электроды, между собой соединяются *электролитическим ключом* — изогнутой трубкой, заполненной агар-агаром с KCl.

Самопроизвольное протекание окислительно-восстановительных реакций на электродах является причиной возникновения напряжения в ГЭ и обеспечивает его *работу*, которая может быть *только положительной* величиной. Равновесное напряжение ГЭ, или его электродвижущая сила  $\Delta E$ , представляет собой разность равновесных электродных потенциалов катода ( $E_K$ ) и анода ( $E_A$ ):

$$\Delta E_{ГЭ} = E_K - E_A.$$

Максимальная электрическая работа  $A$  равна произведению перенесенного заряда ( $nF$ ) и  $\Delta E$ :

$$A = nF \cdot \Delta E.$$

Эта работа совершается за счет самопроизвольно протекающей реакции, для которой  $\Delta_r G^0 < 0$ .

Поскольку  $A = -\Delta G$ , следовательно,  $\Delta G = -nF \cdot \Delta E$ .

Таким образом, зная термодинамические характеристики процесса, можно рассчитать электродвижущую силу, и наоборот.

*Электролизом* называется совокупность электрохимических окислительно-восстановительных процессов, происходящих при прохождении электрического тока через электролит с погруженными в него электродами.

На катоде катионы восстанавливаются в ионы более низкой степени окисления или в атомы, например:



Нейтральные молекулы могут участвовать в превращениях на катоде непосредственно или реагировать с продуктами катодного процесса, которые рассматриваются в этом случае как промежуточные вещества электролиза.

На аноде происходит окисление ионов или молекул, поступающих из объема электролита или принадлежащих матери-

алу анода, - в этом случае анод растворяется или окисляется — анодное растворение.

### Последовательность процессов на электродах при электролизе растворов электролитов с инертными и растворимыми электродами

Особенностью электролиза водных растворов является то, что электродные процессы протекают при одновременном участии воды. Часто перенапряжение на электродах оказывается достаточным для одновременного разряда не только ионов электролита, но и молекул воды.

Из электродных процессов наиболее вероятен тот, осуществление которого связано с минимальной затратой энергии. Поэтому на катоде первыми восстанавливаются наиболее сильные окислители (с максимальным значением  $E^0$ ), на аноде первыми окисляются наиболее сильные восстановители (с минимальным значением электродного потенциала).

#### • Катодные реакции

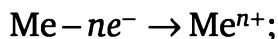
По способности разряжаться на катоде все металлы в зависимости от значений стандартных потенциалов подразделяются на три группы (согласованные с электрохимическим рядом напряжений):

Катодные реакции		
Li K Ba Ca Na Mg Be Al	Zn Fe Cd Ni Sn Pb	Cu Hg Ag Pt Au
I группа	II группа	III группа
$E^0_{Me^{n+} Me} < E^0_{Al^{3+} Al}$	$E^0_{Al^{3+} Al} < E^0_{Me^{n+} Me} < E^0_{H^+ H_2}$	$E^0_{Me^{n+} Me} > E^0_{H^+ H_2}$
а) нейтральная и щелочная среда: $K(-): 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$	Параллельные процессы: $K(-): Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me$ $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$	$K(-): Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me$
б) кислая среда: $K(-): 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$		

- **Анодные процессы** зависят от природы материала анода и состава электролита.

Все восстановители в зависимости от значений стандартных потенциалов подразделяют на две группы:

1) восстановители, у которых стандартный потенциал меньше потенциала кислородного электрода при данном значении рН. Анод, изготовленный из металла, будет активным (растворяться) в том случае, если  $E_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}^0 < 1,229 - 0,059 \cdot \text{pH}$ :

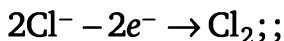


2) восстановители, у которых стандартный потенциал превышает потенциал кислородного электрода:  $E_{\text{O}_2, \text{H}^+|\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,229 \text{ В}$ .

В этом случае анод не будет растворяться — *инертный или нерастворимый анод* (например, золото Au, платина Pt и другие металлы семейства платины, диоксид свинца PbO<sub>2</sub>, графит «С»).

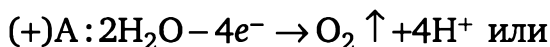
На таких инертных электродах анодные процессы зависят от состава электролита:

- если в растворе присутствуют анионы бескислородной кислоты (например, S<sup>2-</sup>, I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>), то простые анионы окисляются с выделением простых веществ, например:

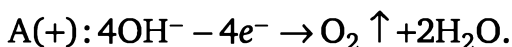


- если в растворе присутствуют анионы кислородсодержащих кислот (например, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) и F<sup>-</sup>, то анодному окислению будут подвергаться молекулы воды (в кислых или нейтральных растворах) или OH-ионы (в щелочных растворах):

- окисление молекул воды в кислых и нейтральных растворах:



- OH<sup>-</sup> ионов в щелочных растворах:



## Примеры решения задач

**Пример 1.** Вычислите электродный потенциал кобальта в растворе хлорида кобальта  $\text{CoCl}_2$ , в котором активность ионов кобальта  $\text{Co}^{2+}$  равна 0,025 ( $T = 298 \text{ K}$ ).

**Решение.** Согласно уравнению Нернста, электродный потенциал металлического электрода при  $T = 298 \text{ K}$  равен

$$E_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}.$$

Для заданного электрода получим

$$\begin{aligned} E_{\text{Co}^{2+}|\text{Co}} &= E_{\text{Co}^{2+}|\text{Co}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Co}^{2+}} = \\ &= -0,277 + \frac{0,059}{2} \lg 0,025 = -0,324 \text{ В}. \end{aligned}$$

**Пример 2.** Составьте схему гальванического элемента из медного электрода и алюминиевого электродов. Вычислите равновесное напряжение гальванического элемента при  $T = 25^\circ\text{C}$ , в котором активности ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  соответственно равны 0,1 и 0,005.

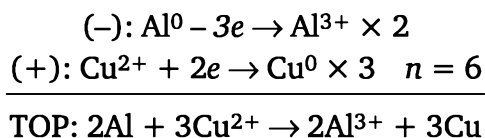
**Решение.** Согласно уравнению Нернста рассчитаем потенциалы отдельных электродов:

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} &= E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} = \\ &= 0,337 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = 0,307 \text{ В}; \\ E_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}} &= E_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Al}^{3+}} = \\ &= -1,662 + \frac{0,059}{3} \lg 0,005 = -1,707 \text{ В}. \end{aligned}$$

Из двух электродов катодом будет медный электрод, так как у него потенциал больше. Равновесное напряжение ГЭ равно разности потенциалов катода и анода:

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - E_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}} = 0,307 - (-1,707) = 2,015 \text{ В}.$$

Реакции на электродах:



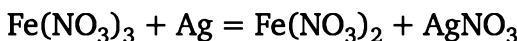


В качестве электролитов необходимо выбрать хорошо растворимые соли данных металлов.

Схема медно-алюминиевого гальванического элемента:



*Пример 3.* Определить направление самопроизвольного протекания реакции



если активности в водном растворе равны:  $a(\text{Fe}^{3+}) = 0,01$  моль/л,  $a(\text{Fe}^{2+}) = 0,001$ ,  $a(\text{Ag}^+) = 0,01$ .

*Решение.* Значения стандартных электродных потенциалов взаимодействующих электрохимических систем составляют:



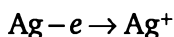
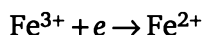
Значения электродных потенциалов при указанных активностях ионов равны:

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}} &= E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \\ &= 0,771 + 0,059 \cdot \lg \frac{0,01}{0,001} = 0,83 \text{ В}; \end{aligned}$$

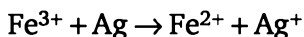
$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} \\ &= 0,799 + 0,059 \cdot \lg 0,01 = 0,681. \end{aligned}$$

В данном случае потенциал первой полуреакции больше, чем второй.

Полуреакция, у которой потенциал больше, будет протекать в направлении восстановления окисленной формы окислителя, а полуреакция, у которой потенциал меньше, - в направлении окисления восстановленной формы восстановителя, что соответствует процессам:



Суммируя обе полуреакции, получаем суммарное уравнение самопроизвольно протекающей реакции в ионном виде:



С термодинамической точки зрения реакция взаимодействия металла с раствором соли протекает самопроизвольно при условии  $\Delta G < 0$ .

Определим напряжение данного гальванического элемента:

$$E_{ГЭ} = E_K - E_A = 0,83 - 0,68 = 0,15 \text{ В.}$$

По уравнению определим знак  $\Delta_r G$  реакции:

$$\Delta_r G_{298}^0 = -96500 \cdot 0,15 = -14475 \text{ Дж.}$$

Таким образом, заданная реакция самопроизвольно будет протекать в прямом направлении (слева направо).

**Пример 4.** Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакций взаимодействия железа с сульфатом никеля  $\text{NiSO}_4$ . Сделайте термодинамическую оценку возможности протекания реакции при  $T = 25^\circ\text{C}$  и рассчитайте ЭДС электрохимической системы.

**Решение.** Молекулярное уравнение реакции:  $\text{Fe} + \text{NiSO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Ni}$ . Окислителем в этом процессе могут быть ионы никеля  $\text{Ni}^{2+}$ , а восстановителем — атомы железа. Проверяем первое условие возможности протекания реакции:  $E_{\text{восстановителя}}^0 < E_{\text{окислителя}}^0$ . Величины электродных потенциалов берем из справочных таблиц:

$$E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}, \quad E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В.}$$

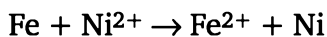
Поскольку  $E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^0 < E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^0$ , процесс возможен.

Проверяем второе условие протекания процесса — растворимость продукта. Соль  $\text{FeSO}_4$  растворима в воде, а значит, реакция протекает.

Записав отдельно процессы окисления и восстановления и суммировав их, получим ионно-молекулярное уравнение реакции:

восстановитель:  $(-): \text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$

окислитель:  $(+): \text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}^0$



Термодинамически процесс взаимодействия железа с раствором сульфата никеля будет происходить при условии  $\Delta_r G < 0$ .

Определяем  $\Delta_r G$  реакции по уравнению  $\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$ :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \sum \Delta_f H_{298(\text{прод})}^0 - \sum \Delta_f H_{298(\text{исх})}^0 = \\ &= \Delta_f H_{(\text{Ni})}^0 + \Delta_f H_{(\text{Fe}^{2+})}^0 - \Delta_f H_{(\text{Fe})}^0 - \Delta_f H_{(\text{Ni}^{2+})}^0 = \\ &= 0 + (-87,1) - 0 - (-53,1) = -34 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{298}^0 &= \sum \Delta_r S_{298(\text{прод})}^0 - \sum \Delta_r S_{298(\text{исх})}^0 - S_{(\text{Ni})}^0 + S_{(\text{Fe}^{2+})}^0 - S_{(\text{Fe})}^0 - S_{(\text{Ni}^{2+})}^0 = \\ &= 29,9 + 130,9 - 27,1 - (-126,0) = -2,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}); \\ \Delta_r G^0 &= -34 - 298 \cdot (-0,0021) = -33,38 \text{ кДж}/\text{моль}.\end{aligned}$$

Поскольку  $\Delta_r G < 0$ , данная реакция протекает самопроизвольно. Определим напряжение электрохимической системы:

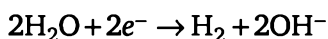
$$E = -\frac{\Delta_r G}{nF} = \frac{-33380}{2 \cdot 96500} = +0,173 \text{ В}.$$

**Пример 5.** Написать уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора  $\text{MgSO}_4$  с инертными электродами.

**Решение.** Стандартный электродный потенциал системы  $\text{Mg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mg}$  равен  $-2,363 \text{ В}$ . Сульфат магния является солью, образованной слабым основанием и сильной кислотой, поэтому вследствие гидролиза среда в его водном растворе будет слабокислотной ( $\text{pH} < 7$ ). Следовательно, потенциал водородного электрода

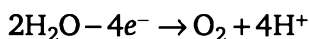
$$E_{\text{H}^+|\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ В}.$$

На катоде будет происходить процесс с наибольшим значением потенциала, т. е. электрохимическое восстановление воды с выделением водорода:



а ионы  $\text{Mg}^{2+}$  будут накапливаться в прикатодном пространстве.

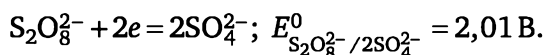
На аноде будет происходить электрохимическое окисление воды, приводящее к выделению кислорода:



поскольку отвечающий этой системе электродный потенциал кислородного электрода в слабокислой среде

$$E_{\text{O}_2, \text{H}^+|\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,229 - 0,059\text{pH} = 1,229 - 0,413 = 0,816 \text{ В}$$

значительно меньше, чем стандартный потенциал, характеризующий систему

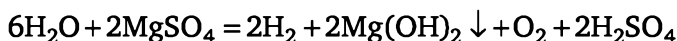


Ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  будут накапливаться в прианодном пространстве.

Умножая уравнение катодного процесса на 2 для подведения баланса по электронам и складывая его с уравнением анодного процесса, получают суммарное уравнение процесса электролиза:

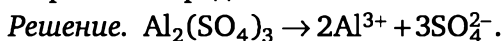


Принимая во внимание одновременно происходящее накопление ионов магния в прикатодном пространстве и сульфат-ионов в прианодном пространстве, итоговое уравнение процесса можно записать так:



Следует учитывать, что гидроксид магния — малорастворимое соединение.

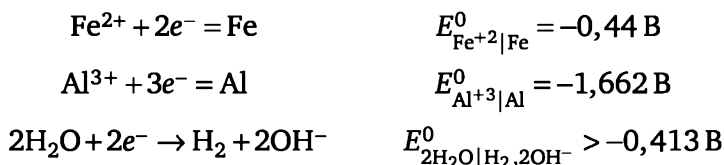
*Пример 6.* Какие процессы будут протекать на железных электродах при электролизе водного раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в атмосфере воздуха в нейтральной среде?



Атмосферный воздух имеет  $\text{pH} \sim 7$ .



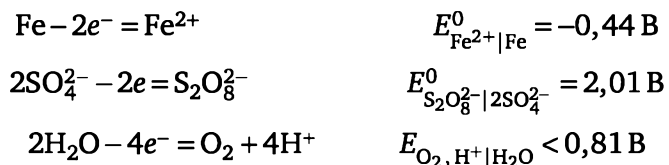
На катоде возможно протекание следующих процессов:



Вследствие того что выделение водорода сопровождается перенапряжением, наибольший потенциал становится у первого процесса, поэтому на катоде будут восстанавливаться ионы железа:  $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$ .

В прикатодном пространстве накапливаются ионы алюминия  $\text{Al}^{3+}$ .

На железном аноде возможно протекание следующих процессов:

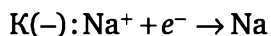
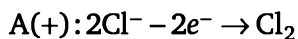


Поскольку выделение кислорода на железном аноде сопровождается перенапряжением, железный анод будет окисляться в первую очередь.

*Пример 7.* Определим время, необходимое для получения 150 г металлического натрия при электролизе расплава хлорида натрия, если сила тока 2000 А, а катодный и анодный выход по току 55 %. Сколько литров хлора при этом образуется?

*Решение.*

При электролизе расплава хлорида натрия на электродах протекают процессы



Согласно первому закону Фарадея время, необходимое для получения 150 г металлического натрия, определяем по формуле

$$t = \frac{m_{Na} \cdot F}{M_{эк}(Na) \cdot I \cdot B_i} = \frac{150 \cdot 96500}{23 \cdot 2000 \cdot 0,55} = 572 \text{ с,}$$

где  $M_{эк}(Na)$  — молярная масса эквивалентов натрия, г/моль;  $I$  — сила тока, А;  $F$  — постоянная Фарадея;  $B_i$  — выход по току.

Объем хлора образуется в количестве 1 моль и составляет

$$V_{Cl_2} = \frac{V_{экв}(Cl_2) \cdot I \cdot t \cdot B_i}{F} = \frac{11,2 \cdot 2000 \cdot 572 \cdot 0,55}{96500} = 73 \text{ л.}$$

*Пример 8.* Серебрение изделий ведется в растворе азотнокислого электролита с плотностью тока 3 А/дм<sup>3</sup>. Рассчитать толщину серебряного слоя, образующегося за 2 мин, если выход по току  $B_i = 0,90$ . Плотность серебра  $\rho = 10\,490 \text{ кг/м}^3$ .

*Решение.* Согласно закону Фарадея масса выделившегося серебра

$$m_{Ag} = \frac{M_{эк}(Ag) \cdot I \cdot t \cdot B_i}{F}.$$

Из соотношения

$$m_{Ag} = \frac{M_{эк}(Ag) \cdot I \cdot t \cdot B_i}{F} = \rho S \delta$$

после преобразований находим толщину покрытия:

$$\delta = \frac{M_{эк}(Ag) \cdot I \cdot t \cdot B_i}{F \rho S} = \frac{M_{эк}(Ag) \cdot I \cdot t \cdot B_i}{F \rho} = \frac{107,9 \cdot 3 \cdot 10 \cdot 120 \cdot 0,9}{96485 \cdot 10490 \cdot 10^3} = 3,45 \cdot 10^{-6} \text{ м,}$$

где  $i = I/S$  — плотность тока;  $\rho$  — плотность металла.

*Пример 9.* Определите выход по току водорода, выделенного на электроде при нормальных условиях, если объем его составил 112 л при прохождении через электрод 1000 А·ч.

*Решение.* Объем моль эквивалента водорода при н.у. составляет  $22,4/2 = 11,2 \text{ л}$ . Для выделения такого объема водорода тре-

буется количество электричества, равное 1 F, или 26,8 А·ч., следовательно, для выделения 112 л потребуется 268 А·ч. Найдем выход по току водорода:

$$B_{H_2} = \frac{Q_{H_2}}{Q} = \frac{268}{1000} = 0,268, \text{ или } 26,8\%.$$

## Задания для самостоятельного решения

### Гальванический элемент

*Задание 1.* Даны два электрода (табл. 13).

1. Запишите уравнение Нернста для расчета электродного потенциала и вычислите его значение для каждого электрода в растворе электролита при заданных условиях и  $T = 298 \text{ K}$ .

2. Запишите электрохимическую систему (гальванический элемент), уравнения электродных реакций (на катоде и аноде), суммарной (токообразующей) реакции, определяющих работу этого элемента.

3. Рассчитайте равновесное напряжение составленного гальванического элемента.

Стандартные электродные потенциалы электродов приведены в приложении 5.

Таблица 13

Номер вари- анта	Электрод I		Электрод II		
	схема электрода	$a_{Me^{n+}}$ , моль/л	схема электрода	pH рас- твора	$P_{H_2}(P_{O_2})$ , мм рт.ст.
1	$Ag^+   Ag$	0,01	$H_2O, OH^-   O_2, Pt$	8	0,5
2	$Fe^{2+}   Fe$	0,05	$H_2O, OH^-   O_2, Pt$	5	0,5
3	$Cu^{2+}   Cu$	0,02	$H^+   H_2, Pt$	4	0,5
4	$Co^{2+}   Co$	0,01	$H_2O, OH^-   O_2, Pt$	9	0,25
5	$Ni^{2+}   Ni$	0,03	$H_2O, OH^-   O_2, Pt$	2	0,7
6	$Fe^{2+}   Fe$	0,05	$H^+   H_2, Pt$	3	1,5
7	$Pb^{2+}   Pb$	0,02	$H^+   H_2, Pt$	9	0,5
8	$Bi^{3+}   Bi$	0,03	$H^+   H_2, Pt$	4	0,2
9	$Sn^{2+}   Sn$	0,04	$H_2O, OH^-   O_2, Pt$	2	1,2
10	$Cr^{2+}   Cr$	0,02	$H_2O, OH^-   O_2, Pt$	3	0,4
11	$Cr^{3+}   Cr$	0,01	$H^+   H_2, Pt$	11	0,4

Номер вари- анта	Электрод I		Электрод II		
	схема электрода	$a_{\text{Me}^{n+}}$ , моль/л	схема электрода	pH рас- твора	$P_{\text{H}_2}(P_{\text{O}_2})$ , мм рт.ст.
12	$\text{Ti}^{3+}   \text{Ti}$	0,03	$\text{H}^+   \text{H}_2, \text{Pt}$	5	0,9
13	$\text{In}^{3+}   \text{In}$	0,01	$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-   \text{O}_2, \text{Pt}$	1	0,2
14	$\text{Cu}^+   \text{Cu}$	0,02	$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-   \text{O}_2, \text{Pt}$	2	0,7
15	$\text{Mn}^{2+}   \text{Mn}$	0,01	$\text{H}^+   \text{H}_2, \text{Pt}$	12	0,3
16	$\text{Ti}^{2+}   \text{Ti}$	0,04	$\text{H}^+   \text{H}_2, \text{Pt}$	5	1,5
17	$\text{Cd}^{2+}   \text{Cd}$	0,05	$\text{H}^+   \text{H}_2, \text{Pt}$	9	0,5
18	$\text{Zn}^{2+}   \text{Zn}$	0,5	$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-   \text{O}_2, \text{Pt}$	2	0,7
19	$\text{Mg}^{2+}   \text{Mg}$	0,02	$\text{H}^+   \text{H}_2, \text{Pt}$	4	1,2
20	$\text{Al}^{3+}   \text{Al}$	0,03	$\text{H}^+   \text{H}_2, \text{Pt}$	8	0,5
21	$\text{Ag}^+   \text{Ag}$	0,05	$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-   \text{O}_2, \text{Pt}$	5	0,5
22	$\text{Fe}^{2+}   \text{Fe}$	0,01	$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-   \text{O}_2, \text{Pt}$	8	0,5
23	$\text{Sb}^{3+}   \text{Sb}$	0,04	$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-   \text{O}_2, \text{Pt}$	5	0,8
24	$\text{W}^{3+}   \text{W}$	0,01	$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-   \text{O}_2, \text{Pt}$	12	0,1
25	$\text{Mo}^{3+}   \text{Mo}$	0,03	$\text{H}^+   \text{H}_2, \text{Pt}$	6	0,4

**Задание 2.** Гальванический элемент составлен из двух металлических электродов (табл. 14).

1. Подберите электролиты (см. приложение 6) и запишите электрохимическую систему (гальванический элемент).

2. Запишите уравнения электродных реакций и суммарной реакции, определяющие работу гальванического элемента.

3. Рассчитайте равновесное напряжение гальванического элемента, составленного из указанных электродов с учетом активности потенциалопределяющих ионов ( $a$ ).

4. Рассчитайте энергию Гиббса, используя равновесное напряжение гальванического элемента.

Таблица 14

Номер вари- анта	Электрод I	Электрод II	Активность потенциал опре- деляющих ионов $a$ , моль/л	
			электрода I	электрода II
1	$\text{Ga}^{3+}   \text{Ga}$	$\text{Ag}^+   \text{Ag}$	0,1	0,01

Окончание табл. 14

Номер вари- анта	Электрод I	Электрод II	Активность потенциал опре- деляющих ионов $a$ , моль/л	
			электрода I	электрода II
2	$\text{Pd}^{2+}   \text{Pd}$	$\text{Cr}^{3+}   \text{Co}$	0,2	0,05
3	$\text{Au}^{3+}   \text{Au}$	$\text{Cd}^{2+}   \text{Cd}$	0,01	0,5
4	$\text{Sn}^{2+}   \text{Sn}$	$\text{Ag}^+   \text{Ag}$	0,2	0,001
5	$\text{Au}^{3+}   \text{Au}$	$\text{Sn}^{2+}   \text{Sn}$	0,005	1,5
6	$\text{Ag}^+   \text{Ag}$	$\text{Mg}^{2+}   \text{Zn}$	0,02	0,5
7	$\text{Cu}^+   \text{Cu}$	$\text{Ti}^{2+}   \text{Ti}$	0,05	0,2
8	$\text{Cr}^{3+}   \text{Cr}$	$\text{Sn}^{2+}   \text{Sn}$	0,03	1,2
9	$\text{Ni}^{2+}   \text{Ni}$	$\text{Al}^{3+}   \text{Al}$	0,05	1,3
10	$\text{Mg}^{2+}   \text{Mg}$	$\text{In}^{3+}   \text{In}$	1,7	0,05
11	$\text{Pb}^{2+}   \text{Pb}$	$\text{Au}^{3+}   \text{Au}$	0,02	0,003
12	$\text{Cd}^{2+}   \text{Cd}$	$\text{Cr}^{3+}   \text{Cr}$	0,8	0,2
13	$\text{Zn}^{2+}   \text{Zn}$	$\text{Sb}^{3+}   \text{Sb}$	0,002	0,03
14	$\text{Pd}^{2+}   \text{Pd}$	$\text{Ga}^{3+}   \text{Ga}$	0,01	1,0
15	$\text{Fe}^{2+}   \text{Fe}$	$\text{Sb}^{3+}   \text{Sb}$	0,02	0,2
16	$\text{In}^{3+}   \text{In}$	$\text{Co}^{2+}   \text{Co}$	0,2	0,005
17	$\text{Ti}^{2+}   \text{Ti}$	$\text{Fe}^{3+}   \text{Fe}$	0,05	1,5
18	$\text{Ga}^{3+}   \text{Ga}$	$\text{Zn}^{2+}   \text{Zn}$	0,8	0,5
19	$\text{Cr}^{3+}   \text{Cr}$	$\text{Ag}^+   \text{Ag}$	0,7	0,1
20	$\text{Cd}^{2+}   \text{Cd}$	$\text{Fe}^{3+}   \text{Fe}$	0,5	0,02
21	$\text{Cu}^{2+}   \text{Cu}$	$\text{Au}^{3+}   \text{Au}$	2,0	0,001
22	$\text{V}^{2+}   \text{V}$	$\text{Sn}^{4+}   \text{Sn}$	0,04	0,5
23	$\text{Bi}^{3+}   \text{Bi}$	$\text{Cu}^{2+}   \text{Cu}$	0,5	0,05
24	$\text{Pb}^{2+}   \text{Pb}$	$\text{Ga}^{3+}   \text{Ga}$	0,5	0,1
25	$\text{Mo}^{3+}   \text{Mo}$	$\text{Zn}^{2+}   \text{Zn}$	0,01	0,9

### Электролиз водных растворов электролитов

Задание 3. Дан водный раствор электролита (табл. 15).

1. Запишите электрохимическую систему, уравнения электродных реакций электролиза с графитовыми электродами.



2. Укажите pH раствора до электролиза (больше, меньше или равно 7). Если в процессе электролиза меняется pH раствора у электродов, укажите, в какую сторону.

3. Рассчитайте массу или объем (для газа) веществ, выделившихся на электродах при электролизе. Катодный выход металла по току равен 80 %, если на электроде протекает две реакции. Если на катоде выделяется только один металл или один газ, выход по току процесса равен 100 %. Анодный выход по току 100 % во всех случаях.

4. Как изменится анодный процесс, если анод заменить на другой металл, указанный в табл. 15. Запишите соответствующие электродные реакции.

Таблица 15

Номер варианта	Раствор электролита	Ток, А	Время, ч	Количество прошедшего электричества, А·ч	Замена материала анода
1	CoCl <sub>2</sub>			8	Co
2	NiSO <sub>4</sub>	5	7		Ni
3	SnSO <sub>4</sub>	3	5		Sn
4	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			11	Zn
5	BeSO <sub>4</sub>	3	7		Fe
6	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3	3		Cu
7	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			5	Bi
8	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	2		Pb
9	FeCl <sub>3</sub>	5	7		Fe
10	CoSO <sub>4</sub>			8	Fe
11	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4	1,5		Al
12	KCl	3	7		Cd
13	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			22	Fe
14	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3	5		Fe
15	SnCl <sub>4</sub>	3	3		Sn
16	MgBr <sub>2</sub>			11	Ni
17	SbCl <sub>3</sub>	4	3		Sb

Окончание табл. 15

Номер вари- анта	Раствор электро- лита	Ток, А	Время, ч	Количе- ство про- шедшего электри- чества, А·ч	Замена матери- ала анода
18	$\text{LiNO}_3$	2,5	4		Cu
19	$\text{MnCl}_2$			43	Mn
20	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$			23	Bi
21	$\text{SnCl}_2$	3	5		Sn
22	$\text{FeSO}_4$			21	Fe
23	$\text{NiCl}_2$			12	Ni
24	$\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$	5	6		Mo
25	$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$			15	In

## Рекомендуемая литература

1. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии : учеб.-практ. пособие / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 14-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

2. Глинка, Н. Л. Общая химия : в 2 ч. : учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 19-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

3. Гуров, А. А. Химия : учебник для вузов по техническим направлениям и специальностям / А. А. Гуров [и др.]. — 3-е изд., испр. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2007.

4. Задачи и упражнения по общей химии : учеб. пособие / под ред. Н. В. Коровина. — М. : Высш. шк., 2006.

5. Зайцев, О. С. Химия. Современный краткий курс / О. С. Зайцев. — М. : Изд-во НЦ ЭНАС, 2001.

6. Общая химия : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / Н. В. Коровин. — 14-е изд., перераб. — М. : Издательский центр «Академия», 2013.

7. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия : в 2 т. : учебник для академического бакалавриата / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

## **Новые издания по дисциплине «Общая химия» и смежным дисциплинам**

1. *Александрова, Э. А. Химия неметаллов : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Э. А. Александрова, И. И. Сидорова. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.*
2. *Англо-русский словарь химико-технологических терминов / Е. С. Бушмелева, Л. К. Генг, А. А. Карпова, Т. П. Рассказова. — М. : Издательство Юрайт, 2018.*
3. *Апарнев, А. И. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учеб. пособие для вузов / А. И. Апарнев, А. А. Казакова, Л. В. Шевницына. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.*
4. *Апарнев, А. И. Общая химия. Сборник заданий с примерами решений : учеб. пособие для вузов / А. И. Апарнев, Л. И. Афолина. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.*
5. *Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии : учеб.-практ. пособие / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 14-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2018.*
6. *Глинка, Н. Л. Общая химия в 2 т. Том 1 : учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 20-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.*
7. *Глинка, Н. Л. Общая химия в 2 т. Том 2 : учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 20-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.*
8. *Дрюк, В. Г. Общая, неорганическая и бионеорганическая химия : учеб. пособие для академического бакалавриата / В. Г. Дрюк, С. И. Скляр, В. Ф. Шульгин. — 3-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.*
9. *Мартынова, Т. В. Химия : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Т. В. Мартынова, И. В. Артамонова, Е. Б. Годунов ; под ред. Т. В. Мартыновой. — М. : Издательство Юрайт, 2018.*
10. *Менделеев, Д. И. Основы химии в 4 т. Том 1 / Д. И. Менделеев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.*
11. *Менделеев, Д. И. Основы химии в 4 т. Том 2 / Д. И. Менделеев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.*
12. *Менделеев, Д. И. Основы химии в 4 т. Том 3 / Д. И. Менделеев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.*

13. Менделеев, Д. И. Основы химии в 4 т. Том 4 / Д. И. Менделеев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
14. Общая и неорганическая химия для медиков и фармацевтов : учебник и практикум для вузов / В. В. Негребецкий [и др.] ; под общ. ред. В. В. Негребецкого, И. Ю. Белавина, В. П. Сергеевой. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
15. Общая и неорганическая химия. Задачник : учеб. пособие для академического бакалавриата / С. С. Бабкина [и др.] ; под ред. С. С. Бабкиной, Л. Д. Томиной. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
16. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учеб. пособие для вузов / И. Б. Аликина [и др.]. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
17. Олейников, Н. Н. Химия. Алгоритмы решения задач и тесты : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Н. Н. Олейников, Г. П. Муравьева. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
18. Практикум по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / В. А. Попков, А. В. Бабков, С. А. Пузаков, Л. И. Трофимова ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
19. Практикум по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова, О. В. Нестеровой. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
20. Пузаков, С. А. Сборник задач и упражнений по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
21. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия в 3 т. Т. 1. Общая химия : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
22. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия в 3 т. Т. 2. Химия s-, d- и f- элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
23. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия в 3 т. Т. 3. Химия p-элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
24. Стась, Н. Ф. Справочник по общей и неорганической химии : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Н. Ф. Стась. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
25. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия в 2 т. Том 1 : учебник для академического бакалавриата / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
26. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия в 2 т. Том 2 : учебник для академического бакалавриата / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

27. Химия : учебник для академического бакалавриата / Ю. А. Лебедев, Г. Н. Фадеев, А. М. Голубев, В. Н. Шаповал. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

28. Щербаков, В. В. Общая химия. Сборник задач : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / В. В. Щербаков, Н. Н. Барботина, К. К. Власенко. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1

#### Термодинамические характеристики некоторых веществ при $T = 298 \text{ K}$

Вещество	$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	$S^\circ$ , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль
$\text{AS}_{(г)}$	288,7	174,1	247,4
$\text{ASCl}_{3(г)}$	-271,1	326,8	-258,1
$\text{B}_{(к)}$	0	5,86	0
$\text{BCl}_{3(г)}$	-403,8	289,5	-388,7
$\text{BCl}_{3(ж)}$	-427,1	206	-387,1
$\text{BaO}_{(к)}$	-557,9	70,29	-528,4
$\text{BaCl}_{2(к)}$	-860,1	126	-810,9
$\text{BeO}_{(к)}$	-598,7	14,1	-581,6
$\text{BeCl}_{2(к)}$	-494	63	-468
$\text{Br}_{2(ж)}$	0	152,2	0
$\text{Br}_{2(г)}$	30,92	245,35	3,14
$\text{C}_{\text{графит}}$	0	5,74	0
$\text{C}_{\text{алмаз}}$	1,83	2,38	2,85
$\text{CO}_{(г)}$	-110,5	197,54	-137,14
$\text{CO}_{2(г)}$	-393,51	213,68	-394,38
$\text{CF}_{4(г)}$	-933	261,37	-888,4
$\text{CCl}_{4(г)}$	-102,9	309,9	-60,7
$\text{CCl}_{4(ж)}$	-135,4	214,4	-64,6
$\text{CH}_{4(г)}$	-74,81	186,31	-50,82
$\text{C}_2\text{H}_{2(г)}$	226,75	200,82	209,21
$\text{C}_2\text{H}_{4(г)}$	52,3	219,45	68,14
$\text{C}_2\text{H}_{6(г)}$	-84,68	229,5	-32,89

Продолжение табл.

Вещество	$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	$S^\circ$ , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль
$C_6H_6(r)$	82,93	269,2	129,68
$CH_3OH(r)$	-202	239,7	-163,3
$CH_3OH(ж)$	-239,45	126,6	-167,1
$CS_2(r)$	110,7	237,77	66,55
$CS_2(ж)$	88,7	151,04	64,41
$CaO(к)$	-635,5	39,7	-605,2
$Ca(OH)_2(к)$	-986,2	83,4	-898,5
$CaCO_3(к)$	-1207,1	92,88	-1128,76
$Cl_2(r)$	0	222,96	0
$CuO(к)$	-162	42,63	-134,3
$Cu_2O(к)$	-173,2	92,9	-150,6
$F_2(r)$	0	202,7	0
$FeO(к)$	-263,8	58,8	-244,3
$Fe_2O_3(к)$	-822,16	89,96	-740,98
$H_2(r)$	0	130,52	0
$HBr(r)$	-35,98	198,59	-53,3
$HCl(r)$	-92,31	186,79	-95,27
$HF(r)$	-268,61	173,51	-270,7
$HI(r)$	26,57	206,48	1,78
$H_2O(r)$	-241,82	188,72	-228,61
$H_2O(ж)$	-285,84	70,08	-237,2
$H_2S(r)$	-20,9	205,69	-33,8
$I_2(r)$	62,43	260,58	19,37
$N_2(r)$	0	191,5	0
$NH_3(r)$	-46,19	192,66	-16,66
$NF_3(r)$	-131,7	260,7	-84
$N_2F_4(r)$	-22	317	79
$N_2O(r)$	82,01	219,83	104,12
$N_2O_3(r)$	90,22	307,1	110,5



Окончание табл. 1.2

Вещество	$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	$S^\circ$ , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль
$N_2O_{4(r)}$	9,6	303,8	98,4
$NO_{(r)}$	90,25	210,62	86,58
$NO_{2(r)}$	33,5	240,2	51,55
$NOCl_{(r)}$	52,59	263,5	66,37
$NOF_{(r)}$	65	248	-51
$NOF_{3(r)}$	-187	277,6	-
$(NO_2)F_{(r)}$	-109	259,3	37
$(NH_2)_2CO_{(r)}$	-109	259,3	37
$Cl_{2(r)}$	0	222,98	0
$ClF_{3(r)}$	-157,75	281,5	-117,78
$O_{2(r)}$	0	205,04	0
$O_{3(r)}$	142,26	238,82	162,76
$PH_{3(r)}$	5,44	210,2	13,39
$P_2O_{5(к)}$	-1507,2	140,3	-1371,7
$PCl_{3(r)}$	-279,5	311,71	-260,45
$PCl_{5(r)}$	-374,89	364,47	-297,14
$POCl_{3(r)}$	-306	323,84	-512,92
$PF_{3(r)}$	-956,5	272,6	-935,66
$POF_{3(r)}$	-1252,27	284,93	-1203,75
$S_{(r)}$	0	31,88	0
$S_{2(r)}$	127,52	228,03	78,55
$SF_{6(r)}$	-1207,09	291,62	-1103,2
$SO_{2(r)}$	-296,9	248,1	-300,2
$SO_{3(r)}$	-395,8	256,7	-372,2
$SO_2Cl_{2(r)}$	-363,17	311,3	-318,85
$Si_{(r)}$	0	18,83	0
$SiCl_{4(r)}$	-657,52	330,95	-617,6
$SiH_{4(r)}$	34,73	204,55	57,19
$SiO_{2(к, \text{стекл})}$	-903,5	46,86	-850,7

## Значения констант диссоциации некоторых кислот и оснований

Кислота			
название и формула	$K_d$	название и Формула	$K_d$
Азотистая $\text{HNO}_2$	$5,13 \cdot 10^{-4}$	Сероводородная $\text{H}_2\text{S}$	$K_1 \quad 1,05 \cdot 10^{-7}$ $K_2 \quad 1,3 \cdot 10^{-13}$
Алюминиевая-мета $\text{HAlO}_2$	$6 \cdot 10^{-13}$	Сернистая $\text{H}_2\text{SO}_3$	$K_1 \quad 1,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 \quad 6,3 \cdot 10^{-8}$
Борная $\text{H}_3\text{BO}_3$	$K_1 \quad 5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 \quad 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 \quad 1,6 \cdot 10^{-14}$	Теллуристая $\text{H}_2\text{TeO}_3$	$K_1 \quad 2,7 \cdot 10^{-3}$ $K_2 \quad 1,8 \cdot 10^{-8}$
Бромноватистая $\text{HOBr}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	Теллуристоводородная $\text{H}_2\text{Te}$	$K_1 \quad 2,3 \cdot 10^{-3}$ $K_2 \quad 10^{-11}$
Ванадиевая $\text{H}_3\text{VO}_4$	$K_2 \quad 1,1 \cdot 10^{-9}$ $K_3 \quad 4 \cdot 10^{-15}$	Теллуровая $\text{H}_2\text{TeO}_4$	$K_1 \quad 2,5 \cdot 10^{-9}$ $K_2 \quad 4,1 \cdot 10^{-11}$
Водорода пероксид $\text{H}_2\text{O}_2$	$K_1 \quad 2 \cdot 10^{-12}$	Угльная $\text{H}_2\text{CO}_3$	$K_1 \quad 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 \quad 4,8 \cdot 10^{-11}$
Германиевая-мета $\text{H}_2\text{GeO}_3$	$K_1 \quad 1,7 \cdot 10^{-9}$ $K_2 \quad 2,0 \cdot 10^{-13}$	Уксусная $\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Йодноватистая $\text{HOI}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$	Фосфористая $\text{H}_3\text{PO}_3$	$K_1 \quad 1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 \quad 2 \cdot 10^{-7}$
Кремневая-мета $\text{H}_2\text{SiO}_3$	$K_1 \quad 2,2 \cdot 10^{-10}$ $K_2 \quad 1,6 \cdot 10^{-12}$	Фосфорная $\text{H}_3\text{PO}_4$	$K_1 \quad 7,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 \quad 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 \quad 4,2 \cdot 10^{-13}$
Марганцовистая $\text{H}_2\text{MnO}_4$	$K_1 \quad 10^{-1}$ $K_2 \quad 7,1 \cdot 10^{-11}$	Фтороводородная $\text{HF}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$
Мышьяковая $\text{H}_3\text{AsO}_4$	$K_1 \quad 5,6 \cdot 10^{-3}$ $K_2 \quad 1,7 \cdot 10^{-7}$ $K_3 \quad 3 \cdot 10^{-12}$	Хлорноватистая $\text{HOCl}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Муравьиная $\text{HCOOH}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Хромовая $\text{H}_2\text{CrO}_4$	$K_1 \quad 1,1 \cdot 10^{-1}$ $K_2 \quad 3,2 \cdot 10^{-7}$
Селенистая $\text{H}_2\text{SeO}_3$	$K_1 \quad 2,4 \cdot 10^{-3}$ $K_2 \quad 4,8 \cdot 10^{-9}$	Циановодородная (синильная) $\text{HCN}$	$6,2 \cdot 10^{-10}$
Селеноводородная $\text{H}_2\text{SC}$	$K_1 \quad 1,3 \cdot 10^{-4}$ $K_2 \quad 10^{-11}$	Щавелевая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 \quad 5,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 \quad 5,4 \cdot 10^{-5}$

Основание					
название и формула	$K_d$		название и формула	$K_d$	
Алюминия гидроксид $Al(OH)_3$	$K_1$	$7,4 \cdot 10^{-9}$	Марганца(II) гидроксид $Mn(OH)_2$	$K_2$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
	$K_2$	$2,1 \cdot 10^{-9}$			
	$K_3$	$1,1 \cdot 10^{-9}$			
Аммония гидроксид $NH_4OH$		$1,8 \cdot 10^{-5}$	Меди(II) гидроксид $Cu(OH)_2$	$K_2$	$3,4 \cdot 10^{-7}$
Бария гидроксид $Ba(OH)_2$	$K_2$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	Никеля(II) гидроксид $Ni(OH)_2$	$K_2$	$8,32 \cdot 10^{-4}$
Железа(II) гидроксид $Fe(OH)_2$	$K_1$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	Олова(II) гидроксид $Sn(OH)_2$	$K_2$	$10^{-12}$
	$K_2$	$1,3 \cdot 10^{-4}$			
Железа(III) гидроксид $Fe(OH)_3$	$K_2$	$1,82 \cdot 10^{-11}$	Ртут(II) гидроксид $Hg(OH)_2$	$K_1$	$4 \cdot 10^{-12}$
	$K_3$	$1,35 \cdot 10^{-12}$		$K_2$	$5 \cdot 10^{-11}$
Кадмия гидроксид $Cd(OH)_2$	$K_1$	$8,1 \cdot 10^{-4}$	Свинца(II) гидроксид $Pb(OH)_2$	$K_1$	$5 \cdot 10^{-4}$
	$K_2$	$4,2 \cdot 10^{-7}$		$K_2$	$1,4 \cdot 10^{-8}$
Кобальта(II) гидроксид $Co(OH)_2$	$K_1$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	Хрома(II) гидроксид $Cr(OH)_2$	$K_2$	$4 \cdot 10^{-8}$
	$K_2$	$8,9 \cdot 10^{-6}$			
Кальция гидроксид $Ca(OH)_2$	$K_2$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	Хрома(III) гидроксид $Cr(OH)_3$	$K_3 \sim 10^{-10}$	
Магния гидроксид $Mg(OH)_2$	$K_2$	$2,63 \cdot 10^{-3}$	Цинка гидроксид $Zn(OH)_2$	$K_1$	$1,32 \cdot 10^{-5}$
				$K_2$	$2,0 \cdot 10^{-9}$

**Произведение растворимости пр некоторых  
малорастворимых электролитов при  $T = 298\text{ K}$**

Вещество	ПР	Вещество	ПР	Вещество	ПР
<b>Гидроксиды</b>					
$\text{Be}(\text{OH})_2$	$2,09 \cdot 10^{-19}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$3,69 \cdot 10^{-17}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$4 \cdot 10^{-16}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$6,76 \cdot 10^{-12}$	$\text{Sc}(\text{OH})_3$	$2 \cdot 10^{-30}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$2,51 \cdot 10^{-39}$
$\text{Ga}(\text{OH})_3$	$1,58 \cdot 10^{-37}$	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$6,3 \cdot 10^{-27}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1,1 \cdot 10^{-34}$
$\text{Bi}(\text{OH})_3$	$3 \cdot 10^{-36}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$1,2 \cdot 10^{-20}$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$2 \cdot 10^{-16}$
$\text{Pd}(\text{OH})_2$	$10^{-30}$	$\text{Cr}(\text{OH})_2$	$10^{-17}$	$\text{Co}(\text{OH})_3$	$4 \cdot 10^{-45}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$2,2 \cdot 10^{-14}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$6,31 \cdot 10^{-18}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$2 \cdot 10^{-20}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$\text{In}(\text{OH})_3$	$1,29 \cdot 10^{-37}$
<b>Сульфаты</b>		<b>Фториды</b>		<b>Другие соли</b>	
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	$2 \cdot 10^{-5}$	$\text{BaF}_2$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	$8,2 \cdot 10^{-12}$
$\text{BaSO}_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$\text{CaF}_2$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$\text{Ag}_2\text{SO}_3$	$1,5 \cdot 10^{-14}$
$\text{CaSO}_4$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$\text{MgF}_2$	$6,5 \cdot 10^{-9}$	$\text{BiI}_3$	$8,1 \cdot 10^{-19}$
$\text{Hg}_2\text{SO}_4$	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$\text{PbF}_2$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$\text{PbBr}_2$	$9,1 \cdot 10^{-6}$
$\text{PbSO}_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$\text{SrF}_2$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$\text{PbI}_2$	$1,1 \cdot 10^{-9}$

**Температуры кипения,  $T_{\text{кип}}$ , кристаллизации,  $T_{\text{кр}}$ ,  
криоскопическая,  $K_{\text{кр}}$ , и эбуллиоскопическая,  $K_{\text{эб}}$ ,  
постоянные некоторых чистых растворителей**

Растворитель	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{кр}},$ (кг·К)/ моль	$K_{\text{эб}},$ (кг·К)/ моль
Ацетон	−95,35	56,24	2,4	1,48
Бензол	5,53	80,1	5,12	2,57
Вода	0	100	1,86	0,52
Диэтиловый эфир	−116	34,5	1,79	2,12
Сероуглерод	−111,6	46,2	3,8	2,29
Уксусная кислота	16,75	118,1	3,9	3,07
Циклогексан	6,6	80,75	20,2	2,75
Хлороформ	−63,5	61,2	4,9	3,61
Четыреххлористый углерод	−22,96	76,75	29,8	5,25
Этанол	−114,5	78,3	1,99	1,22

## Стандартные электродные потенциалы электродов $E^\circ$ при $T = 298 \text{ K}$

Электрод	Электродная реакция	$E^\circ, \text{В}$
Металлические электроды		
$\text{Li}^+   \text{Li}$	$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,045
$\text{K}^+   \text{K}$	$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2,925
$\text{Cs}^+   \text{Cs}$	$\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,92
$\text{Ba}^{2+}   \text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,906
$\text{Ca}^{2+}   \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,866
$\text{Na}^+   \text{Na}$	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714
$\text{La}^{3+}   \text{La}$	$\text{La}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{La}$	-2,522
$\text{Mg}^{2+}   \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,363
$\text{Be}^{2+}   \text{Be}$	$\text{Be}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Be}$	-1,847
$\text{Al}^{3+}   \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662
$\text{Ti}^{2+}   \text{Ti}$	$\text{Ti}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,628
$\text{Ti}^{3+}   \text{Ti}$	$\text{Ti}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,21
$\text{V}^{2+}   \text{V}$	$\text{V}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{V}$	-1,186
$\text{Mn}^{2+}   \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,180
$\text{Cr}^{2+}   \text{Cr}$	$\text{Cr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,913
$\text{Zn}^{2+}   \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+}   \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,744
$\text{Ga}^{3+}   \text{Ga}$	$\text{Ga}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0,529
$\text{Fe}^{2+}   \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cd}^{2+}   \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
$\text{In}^{3+}   \text{In}$	$\text{In}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{In}$	-0,34

Продолжение табл.

Электрод	Электродная реакция	$E^\circ$ , В
$Tl^+   Tl$	$Tl^+ + e \rightleftharpoons Tl$	-0,336
$Co^{2+}   Co$	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0,277
$Ni^{2+}   Ni$	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0,25
$Mo^{3+}   Mo$	$Mo^{3+} + 3e \rightleftharpoons Mo$	-0,2
$Sn^{2+}   Sn$	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0,136
$Pb^{2+}   Pb$	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,126
$W^{3+}   W$	$W^{3+} + 3e \rightleftharpoons W$	-0,05
$Fe^{3+}   Fe$	$Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe$	-0,036
$Sn^{4+}   Sn$	$Sn^{4+} + 4e \rightleftharpoons Sn$	+0,007
$Ge^{2+}   Ge$	$Ge^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ge$	+0,01
$Sb^{3+}   Sb$	$Sb^{3+} + 3e \rightleftharpoons Sb$	+0,2
$Bi^{3+}   Bi$	$Bi^{3+} + 3e \rightleftharpoons Bi$	+0,215
$Cu^{2+}   Cu$	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0,337
$Cu^+   Cu$	$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	+0,521
$Ag^+   Ag$	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+0,8
$Os^{2+}   Os$	$Os^{2+} + 2e \rightleftharpoons Os$	+0,85
$Hg^{2+}   Hg$	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	+0,854
$Pd^{2+}   Pd$	$Pd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pd$	+0,987
$Pt^{2+}   Pt$	$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$	+1,200
$Au^{3+}   Au$	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	+1,498
$Au^+   Au$	$Au^+ + e \rightleftharpoons Au$	+1,691
Газовые электроды		
$Pt   H_2   H^+$	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0,00
$Pt   H_2   OH^-, H_2O$	$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,828

Продолжение табл.

Электрод	Электродная реакция	$E^\circ$ , В
$\text{Pt} \text{Cl}_2 \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Pt} \text{F}_2 \text{F}^-$	$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,87
$\text{Pt} \text{O}_2 \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0,401
$\text{Pt} \text{O}_2 \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
Электроды второго рода		
$\text{Ag} \text{AgCl}, \text{Cl}^-$	$\text{AgCl}_2 + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222
$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,268
$\text{AlO}_2 \text{Al}$	$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
$\text{Al}(\text{OH})_3 \text{Al}$	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2,31
$\text{Ag}_2\text{O} \text{Ag}$	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	+0,345
$\text{Be}(\text{OH})_2 \text{Be}$	$\text{Be}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Be} + 2\text{OH}^-$	-2,6
$\text{Bi}_2\text{O}_3 \text{Bi}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e \rightleftharpoons 2\text{Bi} + 6\text{OH}^-$	-0,46
$\text{Cd}(\text{OH})_2 \text{Cd}$	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,824
$\text{Co}(\text{OH})_2 \text{Co}$	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0,73
$\text{Cr}(\text{OH})_2 \text{Cr}$	$\text{Cr}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Cr} + 2\text{OH}^-$	-1,355
$\text{Cu}(\text{OH})_2 \text{Cu}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,224
$\text{Fe}(\text{OH})_2 \text{Fe}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,877
$\text{Ga}(\text{OH})_3 \text{Ga}$	$\text{Ga}(\text{OH})_3 + 3e \rightleftharpoons \text{Ga} + 3\text{OH}^-$	-1,26
$\text{HGeO}_3 \text{Ge}$	$\text{HGeO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons \text{Ge} + 5\text{OH}^-$	-1,0
$\text{In}(\text{OH})_3 \text{In}$	$\text{In}(\text{OH})_3 + 3e \rightleftharpoons \text{In} + 3\text{OH}^-$	-1,0
$\text{HgO} \text{Hg}$	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	+0,098
$\text{Mg}(\text{OH})_2 \text{Mg}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,694
$\text{Ni}(\text{OH})_2 \text{Ni}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0,729
$\text{Mn}(\text{OH})_2 \text{Mn}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1,56



Окончание табл.

Электрод	Электродная реакция	$E^\circ$ , В
$PbO   Pb$	$PbO + H_2O + 2e \rightleftharpoons Pb + 2OH^-$	-0,578
$Pb(OH)_2   Pb$	$Pb(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2OH^-$	-0,714
$Pd(OH)_2   Pd$	$Pd(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Pd + 2OH^-$	+0,07
$SbO_2   Sb$	$SbO_2 + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons Sb + 4OH^-$	-0,675
$HSnO_2   Sn$	$HSnO_2 + H_2O + 2e \rightleftharpoons Sn + 3OH^-$	-0,91
$TlOH   Tl$	$TlOH + e \rightleftharpoons Tl + OH^-$	-0,344
$Zn(OH)_2   Zn$	$Zn(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Zn + 2OH^-$	-1,245

Растворимость веществ в воде

Ионы	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	In <sup>3+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Au <sup>3+</sup>		
OH <sup>-</sup>	P	P	P	H	H	M	M	P	H	H	--	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	M	H	
F <sup>-</sup>	M	P	P	P	M	H	H	M	M	P	Г	M	M	M	M	H	P	M	P	H	P	P	H	H	H	P	P	P	Г	
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P		P		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	И	P	P	P	
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	
Br <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	H	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	P		P	P	P	M	P	P	M		P				P	P							P	P	P	M		
I <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	H	P	P	P	P	M	M	P	H	P	P	P	Д	P	P	Д	H	Д	
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	P		P	H	H	M	M	P			M		M															
S <sup>2-</sup>	P	P	P	Г	M	M	P	P	H	H	H	H	Г	H	Г	Г	H	H	H	H	Г	H	H	Д	H	H	H	H	H	H
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P		P	P			P	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M		
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	M	M	H	H	M	M	M	H		Г		H	Г	Г	H	H	Г	H	M	Д	Д	H	H	H		P	P
S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	M	M	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	Г	P	P	P	P	P	P	P	Г	Г		Г	Г	Г	Г	Г	Г	Г	P	P	Г	P	P	P	M	Г	Г

Продолжение табл.

Ионы	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Str <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	In <sup>3+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Au <sup>3+</sup>	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	M	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	M	H	H	H	H	M	M
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	M	P	P	M	M	H	H	H	H	H	H		Г	Г	Г	Г	Г	Г	Г	Г	Г	H	Г	Г	H	H	H	Г	Г
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	--	P	P	P	P	P	P								P				P	--	P	P	P			--
BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	M	P	P	H	M	M	P	H	H	P			H	H	H	H	H	H	Г	H	H	H	H	H	H	H	P	M	--
SiO <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	P	P	P	H	H	H	H	H	H	M	H	H	H	H	H	H	Г	Г	Г	Г	H	H	H	H	H	H	H	H	
AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	P	P	P		P	H	H	H	H	H	H		H		Г	H	H	H	Г	H	Г	H	H	H	H	H	H	H	
AsO	H	P	P	H	H	M	M	M	H	H	M		H	H	H	H	H	M	H	M	H	H	H	H	H	H	H	H	
SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	M		M	M	P	P		P	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P		P
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P		P	P	P	P	P	P	P		P	P	P	P	P	P	P	M	
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P		P	P	P	H	M	M	M							H		H		H			H	H	M	H	Г
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P		M	H	H	M	H	H	M		H	H	H	H	H	H		H	M	M	M	H	H	H	H	H	H
hcoo <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P		P	P	P	P	P	P		P	P	P	P	P	P	P	P	P	
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P		M	P	P		P	P	Г	Г	P	P	P	P	P	P	P	M	Г
CN <sup>-</sup>	P	P	P	Г	Г	P	P	M	H	H	P	H	Г	Г	H	Г	Г	M	Г	Г	H	H	H	H	H	H	H	H	M
SCN <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	M	P	P	P	P	P	H	P	Г	P	P	P	P	P	P	H	H	H

Окончание табл.

Ионы	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	In <sup>3+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Au <sup>3+</sup>
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	Р	Р	Р		М	Р	Р	Р	Н		Н		Г			Н	М			Н	Г	Н		Н	Н	Н	Н	
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	Р	Р	Р		Р	Р	Р	М	Н	Н	Д		Г			Н	Н	Н		Н	Г	Н	Н	Н	Н	Н	Н	

Р — вещество растворимо в воде (> 1 г/100 г раствора); М — вещество мало растворимо в воде (0,01...1 г/100 г раствора); Н — вещество не растворимо в воде (< 0,01 г/100 г раствора); Г — вещество необратимо гидролизует; Д — вещество диспропорционирует при контакте с водой; -- — вещество не существует.

**Наши книги можно приобрести:**

**Учебным заведениям и библиотекам:**

в отделе по работе с вузами

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [vuz@urait.ru](mailto:vuz@urait.ru)

**Частным лицам:**

список магазинов смотрите на сайте [urait.ru](http://urait.ru)

в разделе «Частным лицам»

**Магазинам и корпоративным клиентам:**

в отделе продаж

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: [sales@urait.ru](mailto:sales@urait.ru)

**Отзывы об издании присылайте в редакцию**

e-mail: [gred@urait.ru](mailto:gred@urait.ru)

**Новые издания и дополнительные материалы доступны  
на образовательной платформе «Юрайт» [urait.ru](http://urait.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

*Учебное издание*

**Апарнев Александр Иванович,**

**Афони娜 Любовь Игоревна**

# **ОБЩАЯ ХИМИЯ. СБОРНИК ЗАДАНИЙ С ПРИМЕРАМИ РЕШЕНИЙ**

Учебное пособие для вузов

Формат 60×90 1/16.

Гарнитура «Charter». Печать цифровая.

Усл. печ. л. 7,94

**ООО «Издательство Юрайт»**

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: [izdat@urait.ru](mailto:izdat@urait.ru), [www.urait.ru](http://www.urait.ru)