

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования

**«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА ДЛЯ ДЕТЕЙ И ВЗРОСЛЫХ**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

**ХИМИЯ**

**Троицк  
2018**

Данное учебное пособие предназначено для подготовки к вступительным испытаниям по химии, проводимым вузом самостоятельно. Каждый раздел включает в себя теоретический материал, примеры решения задач и задания для самостоятельной работы.

### **СОСТАВИТЕЛЬ:**

Олеярник Н.А. – преподаватель  
кафедры естественнонаучных дисциплин

Данное пособие предназначено для дополнительной подготовки детей и взрослых по Химии.

## 1. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

### 1.1. Оксиды

Оксидами называются сложные вещества, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород.

Название оксида составляют из слова «оксид» и названия элемента в родительном падеже. Если элемент, образующий оксид, имеет постоянную степень окисления, то ее не указывают в названии оксида. Например, MgO – оксид магния, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – оксид алюминия. Если элемент образует несколько оксидов, то после названия оксида в скобках римской цифрой указывают степень окисления элемента: SnO – оксид олова (II), SnO<sub>2</sub> – оксид олова (IV).

По числу атомов кислорода в молекуле оксиды иногда называют: PbO<sub>2</sub> – диоксид свинца, SO<sub>3</sub> – триоксид серы.

Особую группу составляют пероксиды, которые содержат пероксидную группу –O–O–: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – пероксид водорода, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – пероксид натрия.

Оксиды делятся на несолеобразующие и солеобразующие.

Несолеобразующие оксиды (безразличные или индифферентные) – это оксиды, которым в качестве гидроксидов не соответствуют ни основания, ни кислоты. Например: CO, NO, N<sub>2</sub>O.

Солеобразующие оксиды делятся на основные, кислотные и амфотерные. Солеобразующие оксиды обладают способностью образовывать соли.

#### *Основные оксиды*

Основными называются оксиды, которым в качестве гидроксидов соответствуют основания:

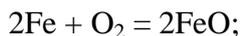


Основные оксиды обычно образованы типичными металлами со степенями окисления:



#### **Способы получения основных оксидов:**

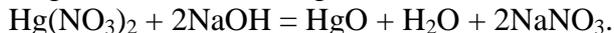
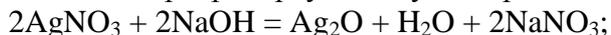
- окислением металлов



- разложением оснований и солей при нагревании

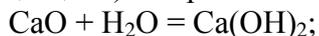


- оксиды серебра и ртути получают разложением их гидроксидов в момент образования:

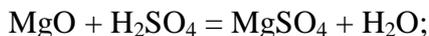


#### **Химические свойства основных оксидов:**

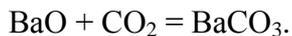
- взаимодействие с водой оксидов щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) с образованием щелочей:



- взаимодействие с кислотами

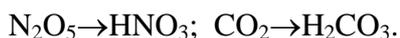


- взаимодействие с кислотными оксидами

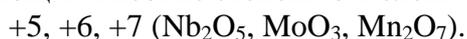


#### *Кислотные оксиды*

Кислотными называются оксиды, которым в качестве гидроксидов соответствуют кислоты:

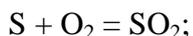


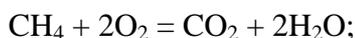
Кислотные оксиды – это оксиды неметаллов (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) и некоторых металлов, проявляющих высокие степени окисления:



#### **Способы получения кислотных оксидов:**

- окислением неметаллов и сложных веществ:





- разложением кислот и солей:



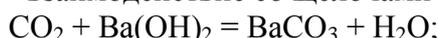
#### **Химические свойства кислотных оксидов:**

- взаимодействие с водой

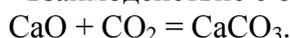


Некоторые кислотные оксиды с водой не взаимодействуют, например,  $\text{SiO}_2$ ;

- взаимодействие со щелочами



- взаимодействие с основными оксидами

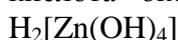


#### ***Амфотерные оксиды***

Амфотерными называются оксиды, которым в качестве гидроксидов соответствуют и основания, и кислоты, например



кислота оксид цинка основание



Амфотерные оксиды – это оксиды металлов со степенями окисления:

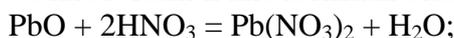
+2:  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{GeO}$ ;

+3:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ;

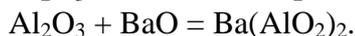
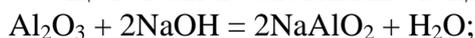
+4:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ .

Амфотерные оксиды взаимодействуют:

- с кислотами и кислотными оксидами, проявляя основные свойства:



- со щелочами и основными оксидами, проявляя кислотные свойства:



### **1.2. Кислоты**

Кислоты – сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов водорода, способных замещаться на атомы металлов, и кислотных остатков.

По числу атомов водорода в молекуле кислоты определяют основность кислоты:

одноосновные кислоты:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ;

двухосновные кислоты:  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ;

трехосновные кислоты:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .

По составу кислоты делят на бескислородные ( $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) и кислородсодержащие ( $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Название бескислородной кислоты производится от названия соответствующего неметалла с добавлением слова «водородная»:

$\text{H}_2\text{S}$  – сероводородная кислота;

$\text{HF}$  – фтороводородная (плавиковая) кислота;

$\text{HCl}$  – хлороводородная (соляная) кислота;

$\text{H}_2\text{Se}$  – селеноводородная кислота;

$\text{HBr}$  – бромоводородная кислота;

$\text{HI}$  – иодоводородная кислота.

При составлении названия кислородсодержащей кислоты учитываются степень окисления элемента, образующего кислоту. При наименовании кислородсодержащей кислоты к русскому корню названия элемента, образующего кислоту, прибавляются окончания *-ная* или *-вая* для высшей степени окисления, *-истая* – для более низкой. Например:

+5  
 $\text{HNO}_3$  – азотная кислота;  $\text{HNO}_2$  – азотистая кислота;

+6  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  – серная кислота;  $\text{H}_2\text{SO}_3$  – сернистая кислота;

+7

$\text{HMnO}_4$  – марганцовая кислота;  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  – марганцовистая кислота;  
+5

$\text{H}_3\text{AsO}_4$  – мышьяковая кислота;  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  – мышьяковистая кислота.

Если элемент проявляет несколько степеней окисления, то по мере ее снижения окончания в наименовании кислоты меняются в следующей последовательности:

-ная, -оватая, -истая, -оватистая.

Например:

$\text{HClO}_4$  – хлорная кислота;

$\text{HClO}_3$  – хлорноватая кислота;

$\text{HClO}_2$  – хлористая кислота;

$\text{HClO}$  – хлорноватистая кислота.

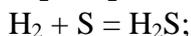
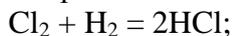
Если элемент в одной и той же степени окисления образует две кислоты с различным числом молекул связанной воды, то к названию кислоты добавляется приставка мета- с меньшим числом молекул связанной воды, орто- - с максимальным:

$\text{H}_3\text{PO}_3$  – метафосфорная кислота;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – ортофосфорная кислота;

$\text{HBO}_2$  – метаборная кислота;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – ортоборная кислота.

### Способы получения кислот:

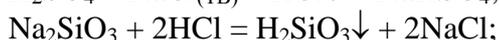
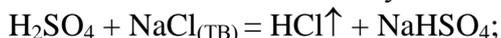
- бескислородные кислоты получают взаимодействием водорода с неметаллами (с последующим растворением в воде):



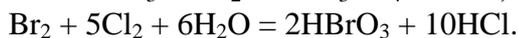
- взаимодействие кислотных оксидов с водой:



- взаимодействие солей с кислотами (действием сильной или менее летучей кислоты на соль более слабой кислоты или более летучей кислоты):



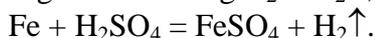
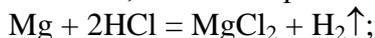
- окисление простых веществ:



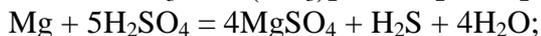
### Химические свойства кислот:

- взаимодействие с металлами.

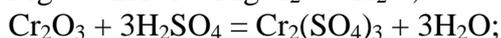
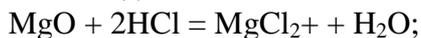
Разбавленные кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и др., кроме  $\text{HNO}_3$ ) реагируют с металлами, стоящими в ряду напряжений левее водорода, с выделением водорода. Такие кислоты не действуют на металлы, стоящие правее водорода в ряду напряжений металлов ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Au}$ ):



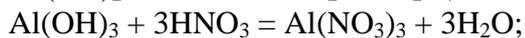
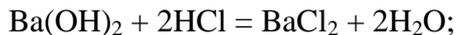
При взаимодействии концентрированных  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  любой концентрации с металлами, стоящими в ряду напряжений левее, а также правее водорода (кроме  $\text{Au}$ ), окислителями являются  $\text{S}^{+6}$  и  $\text{N}^{+5}$ , степень окисления которых понижается в зависимости от активности металла и концентрации кислоты. Например:



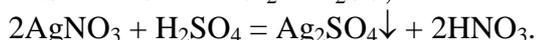
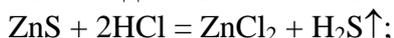
- взаимодействие с основными и амфотерными оксидами:



- взаимодействие с основными и амфотерными гидроксидами:

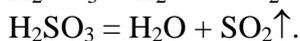


- взаимодействие с солями:



Реакции с растворимыми в воде солями протекают в том случае, если в результате реакции образуется осадок или газообразное соединение;

- разложение кислот:



### 1.3. Основания

Основания – сложные вещества, в состав которых входит катион металла (или  $\text{NH}_4^+$ ) и связанные с ним одна или несколько гидроксогрупп  $\text{OH}^-$ . Например,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ .

По числу гидроксогрупп в молекуле основания определяют его кислотность. Например:

однокислотные основания:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{KOH}$ ;

двухкислотные основания:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ;

многокислотные основания:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ .

По растворимости в воде основания делятся на растворимые (или щелочи):  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и малорастворимые:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

Название основания составляется из слова «гидроксид» и названия металла (или  $\text{NH}_4^+$ ):  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  – гидроксид магния,  $\text{NH}_4\text{OH}$  – гидроксид аммония.

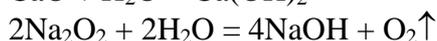
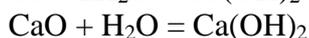
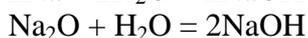
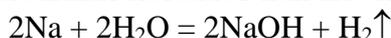
Если металл образует несколько гидроксидов, то после его названия в скобках указывается степень окисления металла:

$\text{Sn}(\text{OH})_2$  – гидроксид олова (II);  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  – гидроксид олова (IV);

$\text{Fe}(\text{OH})_2$  – гидроксид железа (II);  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – гидроксид железа (III).

#### Способы получения оснований:

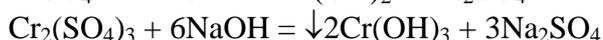
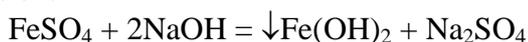
- растворимые в воде основания (щелочи) получают при взаимодействии щелочных и щелочно-земельных металлов или их оксидов с водой:



- электролиз водных растворов хлоридов щелочных щелочноземельных металлов:

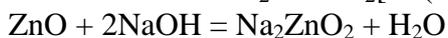


- нерастворимые в воде основания получают при взаимодействии щелочей с водными растворами солей:

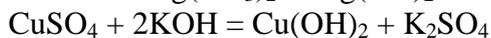
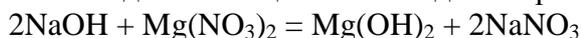


#### Химические свойства оснований:

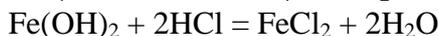
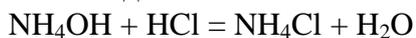
- взаимодействие щелочей с кислотными и амфотерными оксидами:



- взаимодействие щелочей с водными растворами солей:



- взаимодействие с кислотами:



- взаимодействие щелочей с простыми веществами:



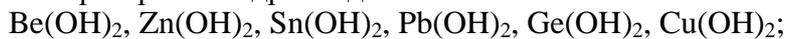
- разложение оснований



#### Амфотерные гидроксиды

Амфотерными называются гидроксиды, которые проявляют и основные и кислотные свойства в зависимости от условий, т.е. растворяются в кислотах и щелочах.

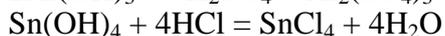
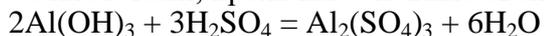
К амфотерным гидроксидам относятся:



$\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{Sb}(\text{OH})_3, \text{Ga}(\text{OH})_3, \text{Au}(\text{OH})_3, \text{As}(\text{OH})_3;$   
 $\text{Sn}(\text{OH})_4, \text{Pb}(\text{OH})_4, \text{Ge}(\text{OH})_4.$

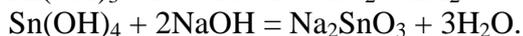
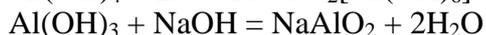
Амфотерные гидроксиды взаимодействуют:

- с кислотами, проявляя основные свойства:



- со щелочами, проявляя кислотные свойства, но в зависимости от условий проведения реакций

возможны разные продукты:



## 1.4. Соли

Соли – сложные вещества, которые являются продуктом полного или неполного замещения атомов водорода кислоты на атомы металла, или замещения гидроксогрупп основания кислотным остатком.

В зависимости от состава соли делятся на средние ( $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{K}_3\text{PO}_4$ ), кислые ( $\text{NaHCO}_3, \text{MgHPO}_4$ ), основные ( $\text{FeOHCl}_2, \text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}, (\text{CaOH})_2\text{CO}_3$ , двойные ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ), комплексные ( $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}, \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ).

### Средние соли

Средними солями называются соли, которые являются продуктом полного замещения атомов водорода соответствующей кислоты на атомы металла или ион  $\text{NH}_4^+$ . Например:



Название средней соли образуется из названия аниона, за которым следует название катиона. Для солей бескислородных кислот наименование соли составляется из латинского названия неметалла с добавлением суффикса –**ид**, например,  $\text{NaCl}$  – хлорид натрия. Если неметалл проявляет переменную степень окисления, то после его названия в скобках римскими цифрами указывается степень окисления металла:  $\text{FeS}$  – сульфид железа (II),  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  – сульфид железа (III).

Для солей кислородсодержащих кислот к латинскому корню названия элемента добавляется окончание –**ат** для высших степеней окисления, –**ит** для более низких. Например,

$\text{K}_2\text{SiO}_3$  – силикат калия,  $\text{KNO}_2$  – нитрит калия,

$\text{KNO}_3$  – нитрат калия,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  – фосфат калия,

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  – сульфат железа (III),  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  – сульфит натрия.

Для солей некоторых кислот используется приставка –**гипо** для более низких степеней окисления и –**пер** для высоких степеней окисления. Например,

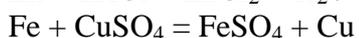
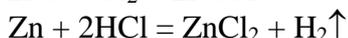
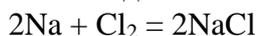
$\text{KClO}$  – гипохлорит калия,  $\text{KClO}_2$  – хлорит калия,

$\text{KClO}_3$  – хлорат калия,

$\text{KClO}_4$  – перхлорат калия.

### Способы получения средних солей:

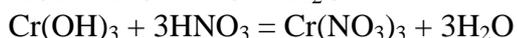
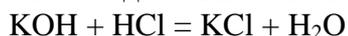
- взаимодействием металлов с неметаллами, кислотами и солями:



- взаимодействием оксидов:

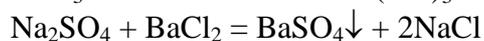
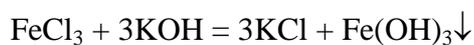


- взаимодействием кислот с основаниями и с амфотерными гидроксидами:



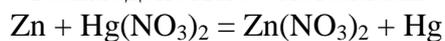
- взаимодействием солей с кислотами, со щелочами и солями:



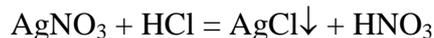


#### **Химические свойства средних солей:**

- взаимодействие с металлами



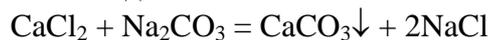
- взаимодействие с кислотами



- взаимодействие со щелочами



- взаимодействие с солями



- разложение солей



#### **Кислые соли**

Кислые соли – это продукты неполного замещения атомов водорода в молекулах многоосновных кислот на атомы металла.

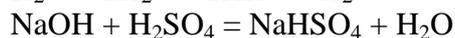
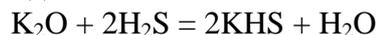


При наименовании кислой соли к названию соответствующей средней соли добавляется приставка **гидро-**, которая указывает на наличие атомов водорода в кислотном остатке.

Например,  $\text{NaHS}$  – гидросульфид натрия,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  – гидрофосфат натрия,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  – дигидрофосфат натрия.

Кислые соли могут быть получены:

- действием избытка многоосновных кислот на основные оксиды, щелочи и средние соли:



- действием избытка кислотных оксидов на щелочи



#### **Химические свойства кислых солей:**

- взаимодействие с избытком щелочи



- взаимодействие с кислотами

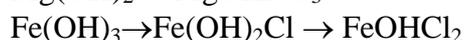
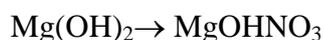


- разложение



#### **Основные соли**

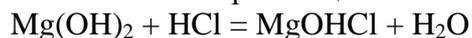
Основные соли – это продукты неполного замещения гидроксогруппы в молекулах многокислотных оснований на кислотные остатки.



При наименовании основной соли к названию соответствующей средней соли добавляется приставка **гидроксо-**, которая указывает на наличие гидроксогруппы. Например  $\text{CrOHCl}_2$  – гидроксохлорид хрома (III),  $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$  – дигидроксохлорид хрома (III).

Основные соли могут быть получены:

- неполной нейтрализации оснований кислотами

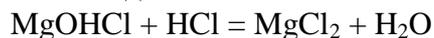


- добавлением небольших количеств щелочей к средним солям



#### **Химические свойства основных солей:**

- взаимодействие с избытком кислоты:



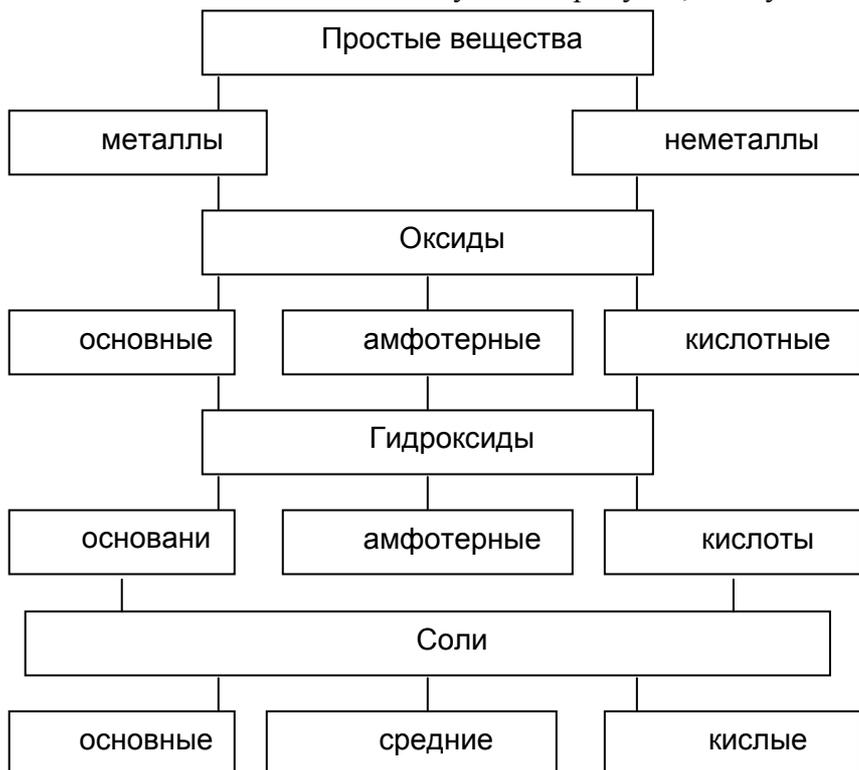
- термическое разложение



### 1.5. Генетическая связь между классами неорганических соединений

Между простыми веществами, оксидами, кислотами, основаниями и солями существует генетическая связь, возможность их взаимного превращения.

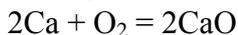
Переходы между веществами отражаются уравнениями химических реакций. При этом влияние оказывает не только способ получения продукта, но и условия протекания реакций.



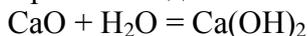
Например, рассмотрим генетическую цепочку превращений:



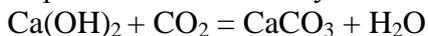
Кальций окисляется кислородом с образованием оксида



При взаимодействии оксида кальция с водой можно получить гидроксид кальция



Карбонат кальция получается при взаимодействии с оксидом углерода (IV)



## 2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Химическая термодинамика изучает энергетические эффекты, сопровождающие химические процессы, и возможное направление и предел их самопроизвольного протекания.

### 2.1. Энергетика химических процессов

Тепловой эффект химической реакции связан с изменением внутренней энергии системы. Внутренняя энергия  $U$  – это весь запас энергии системы, который включает энергию движения и взаимодействия молекул, атомов, ядерных частиц кроме потенциальной энергии положения и кинетической энергии движения всей системы как целого. При переходе системы из начального состояния  $U_1$  в конечное состояние  $U_2$  происходит изменение внутренней энергии ( $\Delta U = U_2 - U_1$ ). При этом система обменивается с окружающей средой веществом или энергией в виде теплоты  $Q$  и работы  $A$ .

Количественное соотношение между  $\Delta U$ ,  $Q$  и  $A$  устанавливает I закон термодинамики: *теплота, подведенная к системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы и на работу системы над окружающей средой*

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

Для химических реакций под работой над окружающей средой подразумевается работа против внешнего давления  $P$ , которая совершается при расширении системы ( $\Delta V = V_2 - V_1$ ), например, при выделении газа в ходе реакции:

$$A = P \cdot \Delta V.$$

Тогда I закон термодинамики запишется

$$Q = \Delta U + P \cdot \Delta V.$$

Химические реакции обычно протекают при постоянном давлении (изобарные) или при постоянном объеме (изохорные). В изохорных процессах, т.е. с участием твердых и жидких веществ изменения объема практически не происходит ( $\Delta V = 0$ ) и теплота, подведенная к системе, полностью расходуется на увеличение внутренней энергии:

$$Q_V = \Delta U.$$

Но большинство химических реакций протекает при постоянном атмосферном давлении, когда теплота расходуется на изменение внутренней энергии и работу расширения:

$$Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Сумма ( $U + PV = H$ ) называется энтальпией системы. Тогда

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

В случае изобарного процесса теплота, подведенная к системе, равна изменению энтальпии системы.

Если в результате реакции энтальпия системы понижается ( $\Delta H < 0$ ), то реакция сопровождается выделением теплоты и называется *экзотермической*. Если энтальпия системы в ходе реакции повышается ( $\Delta H > 0$ ), то реакция идет с поглощением теплоты и называется *эндотермической*.

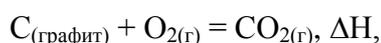
Изменение энтальпии  $\Delta H$  принимают за меру теплового эффекта реакции. Уравнения химических реакций, в которых указаны тепловые эффекты, называются термохимическими. Например, реакция горения углерода имеет вид:



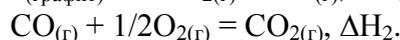
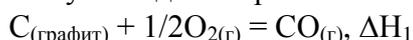
В термохимических уравнениях указываются агрегатные состояния или модификация веществ: г – газообразное, ж – жидкое, к – кристаллическое.

Все термохимические расчеты производят на основе закона Гесса: *тепловой эффект химической реакции  $\Delta H_r$  зависит только от состояния исходных веществ и конечных продуктов и не зависит от числа и последовательности промежуточных стадий.*

Так, образование  $CO_2$  из графита и кислорода может произойти при непосредственном взаимодействии простых веществ:



а может произойти через промежуточную стадию образования и сгорания CO:

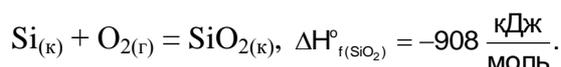


Согласно закону Гесса, тепловые эффекты образования  $CO_2$ , как из простых веществ, так и через промежуточную стадию образования CO равны:

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

Для того чтобы рассчитать тепловой эффект реакции, необходимо знать энтальпии образования  $\Delta H_f$  всех веществ, участвующих в реакции.

**Энтальпией образования вещества** называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании **одного моля** сложного вещества из простых веществ, устойчивых при данных условиях. Например, энтальпия образования  $SiO_2$  равна  $-908 \text{ кДж/моль}$ . Это значит, что при образовании одного моля  $SiO_2$  из кремния и кислорода происходит уменьшение энтальпии на  $908 \text{ кДж}$ , т.е. выделяется  $908 \text{ кДж}$  теплоты:



Все энтальпии образования веществ отнесены к одинаковым условиям, которые называются стандартными. За стандартные условия приняты температура  $298 \text{ К}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) и давление  $101 \text{ кПа}$ . Стандартные энтальпии образования обозначаются  $\Delta H_f^\circ$  (кДж/моль) и являются справочными величинами.

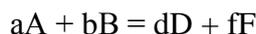
ми (приложение, табл.1). Энтальпии образования простых веществ, устойчивых при стандартных условиях, приняты равными нулю.

Например, устойчивым состоянием кислорода является молекулярный кислород  $O_2$ , а не озон  $O_3$ , жидкий бром  $Br_{2(ж)}$ , а не газообразный  $Br_{2(г)}$ , углерод в модификации графита, а не алмаза.

Из закона Гесса вытекают два практических следствия:

- с термодимическими уравнениями можно производить любые алгебраические действия;
- тепловой эффект (энтальпия) реакции  $\Delta H_r$  равен сумме энтальпий образования продуктов за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:  $\Delta H_r^0 = \sum \Delta H_{f,prod}^0 - \sum \Delta H_{f,fix}^0$ .

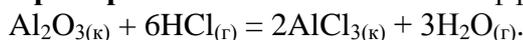
Например, для реакции в общем виде



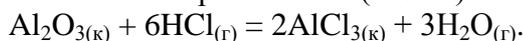
тепловой эффект можно рассчитать как

$$\Delta H_r^0 = [d\Delta H_{f(D)}^0 + f\Delta H_{f(F)}^0] - [a\Delta H_{f(A)}^0 + b\Delta H_{f(B)}^0].$$

**Пример 1.** Рассчитайте тепловой эффект реакции



**Решение.** В приложении (табл.1) находим  $\Delta H_f^0$  всех веществ:



$\Delta H_f^0$ , кДж/моль -1675,0 -92,3 -697,4 -241,84n, моль

По второму следствию из закона Гесса рассчитываем тепловой эффект реакции:

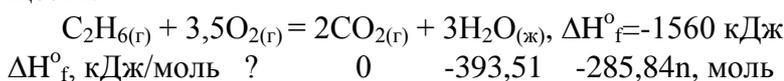
$$\begin{aligned} \Delta H_r^0 &= [2\Delta H_{f(AlCl_3)}^0 + 3\Delta H_{f(H_2O)}^0] - [\Delta H_{f(Al_2O_3)}^0 + 6\Delta H_{f(HCl)}^0] = \\ &= [2(-697,4) + 3(-241,84)] - [1(-1675,0) + 6(-92,3)] = 108,48 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

$\Delta H_r^0 > 0$  – реакция эндотермическая, т.е. идет с поглощением тепла.

**Ответ.** Тепловой эффект реакции равен 108,48 кДж.

**Пример 2.** Вычислите стандартную энтальпию образования этана  $C_2H_6$ , если при сгорании одного моля этана выделяется 1560 кДж теплоты.

**Решение.** Составляем уравнение реакции горения этана таким образом, чтобы перед формулой этана стехиометрический коэффициент был равен 1, и находим в приложении значения  $\Delta H_f^0$  веществ:



$\Delta H_f^0$ , кДж/моль ? 0 -393,51 -285,84n, моль

Согласно второму следствию из закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H_r^0 &= [2\Delta H_{f(CO_2)}^0 + 3\Delta H_{f(H_2O)}^0] - [\Delta H_{f(C_2H_6)}^0 + 3,5\Delta H_{f(O_2)}^0] \\ -1560 &= [2(-393,51) + 3(-285,84)] - [\Delta H_{f(C_2H_6)}^0 + 3,5 \cdot 0] \end{aligned}$$

$$\Delta H_{f(C_2H_6)}^0 = -84,54 \text{ кДж/моль.}$$

**Ответ.** Стандартная энтальпия образования этана равна -84,54 кДж/моль.

**Пример 3.** Каким тепловым эффектом сопровождается термическое разложение 200 г хлорида аммония?

**Решение.** Составляем уравнение реакции и в приложении находим  $\Delta H_f^0$  всех веществ:



$\Delta H_f^0$ , кДж/моль

n, моль

По второму следствию из закона Гесса рассчитываем тепловой эффект разложения 1 моль  $NH_4Cl$ :

$$\Delta H_r^0 = [\Delta H_{f(NH_3)}^0 + \Delta H_{f(HCl)}^0] - \Delta H_{f(NH_4Cl)}^0$$

$$\Delta H_r^0 = (-46,19 - 92,3) - (-315,39) = 176,9 \text{ кДж.}$$

$\Delta H_r^0 > 0$  – реакция разложения  $NH_4Cl$  – эндотермическая, т.е. идет с поглощением теплоты.

Находим количество вещества  $NH_4Cl(n)$ , содержащееся в 200 г:

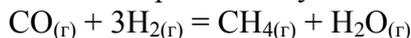
$$n(NH_4Cl) = \frac{m(NH_4Cl)}{M(NH_4Cl)} = \frac{200}{53,5} = 3,7 \text{ моль.}$$

Согласно уравнению реакции, при разложении 1 моля  $\text{NH}_4\text{Cl}$  поглощается 176,9 кДж теплоты, а при разложении 3,7 моля  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :

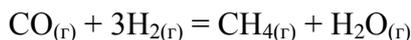
$$\Delta H_f^\circ = 176,9 \cdot 3,7 = 654,5 \text{ кДж.}$$

**Ответ.** При разложении 200 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  поглощается 654,5 кДж теплоты.

**Пример 4.** Вычислите количество теплоты, выделяющееся при получении 67,2 л метана  $\text{CH}_4$  в пересчете на нормальные условия по реакции



**Решение.**



$$\Delta H_f^\circ, \text{ кДж/моль}$$

n, моль

Рассчитаем тепловой эффект получения 1 моля  $\text{CH}_4$ :

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ(\text{CO}) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2)] = \\ &= (-74,85 - 241,84) - (-110,5 + 3 \cdot 0) = -206,19 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Находим количество вещества  $\text{CH}_4$ , содержащееся в 67,2 л метана при нормальных условиях:

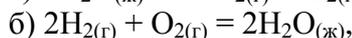
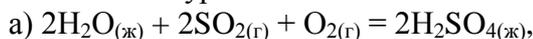
$$n(\text{CH}_4) = \frac{V(\text{CH}_4)}{V_m} = \frac{67,2}{22,4} = 3 \text{ моль.}$$

Согласно уравнению реакции при получении 1 моля  $\text{CH}_4$  выделяется 206,19 кДж теплоты, а при получении 3 молей метана

$$\Delta H_f^\circ = -206,19 \cdot 3 = -618,57 \text{ кДж.}$$

**Ответ.** При получении 67,2 л метана выделяется 618,57 кДж теплоты.

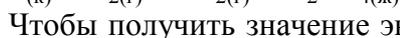
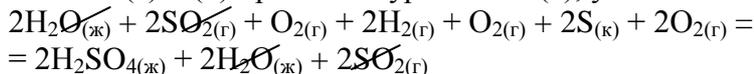
**Пример 5.** Вычислите стандартную энтальпию образования серной кислоты по следующим термодинамическим уравнениям:



**Решение.** Образование 1 моля серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из простых веществ  $\text{S}$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  происходит по реакции:



Чтобы получить это уравнение из данных термомеханических уравнений, надо в соответствии с первым следствием из закона Гесса провести с ними необходимые алгебраические действия: к сумме уравнений (а) и (б) прибавить уравнение (в), умноженное на 2, и разделить на 2, т.е.  $[(a)+(б)+(в) \cdot 2]/2$ .



Чтобы получить значение энтальпии образования серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , надо те же алгебраические действия провести со значениями тепловых эффектов данных реакций.

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + 2\Delta H_3^\circ}{2} = \frac{-462 - 572 + 2(-297)}{2} = -814 \text{ кДж/моль.}$$

**Ответ.** Стандартная энтальпия образования  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равна -814 кДж/моль.

## 2.2. Направление химических реакций

Многие химические реакции протекают самопроизвольно, т.е. без затрат энергии извне. Одной из движущих сил самопроизвольного химического процесса является уменьшение энтальпии системы, т.е. экзотермический тепловой эффект реакции. Другой – стремление частиц (молекул, ионов, атомов) к хаотическому движению, беспорядку. Мерой хаотичности, неупорядоченности состояния системы служит термодинамическая функция, называемая энтропией ( $S$ ).

При переходе системы из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное состояние (нагревание, испарение, плавление) энтропия возрастает ( $\Delta S > 0$ ). В случае перехода системы из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное (охлаждение, конденсация, кристаллизация) энтропия системы уменьшается ( $\Delta S < 0$ ).

В изолированных системах самопроизвольно идут только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии ( $\Delta S > 0$ ) – это суть второго закона термодинамики.

Энтропия вещества в стандартном состоянии называется стандартной энтропией ( $S^\circ$ ) и имеет единицу измерения Дж/моль·К (Приложение, табл.1). Изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции ( $\Delta S^\circ$ ) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

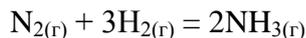
$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{\text{прод}} - \sum S^\circ_{\text{исх.}}$$

Энтропия вещества в газообразном состоянии существенно выше, чем в жидком и твердом состояниях, поэтому об изменении энтропии в химической реакции судят по изменению числа молей газообразных веществ. Например, в реакции



из одного моля  $CO_2$  образуется 2 моля  $CO$ , следовательно энтропия возрастает ( $\Delta S > 0$ ).

В реакции образования аммиака



энтропия уменьшается, т.к. число молей  $NH_3$  меньше суммы молей  $N_2$  и  $H_2$ .

Возможность самопроизвольного протекания химического процесса определяется двумя факторами:

- стремлением к образованию прочных связей между частицами, к возникновению более сложных веществ, что сопровождается понижением энергии системы – энтальпийный фактор ( $\Delta H < 0$ );
- стремлением к разъединению частиц, к беспорядку, что характеризуется возрастанием энтропии – энтропийный фактор ( $\Delta S > 0$ ).

Эти факторы объединяет функция, называемая *энергией Гиббса* ( $\Delta G$ ), равная:

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

Изменение энергии Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции:

- химическая реакция принципиально возможна, если энергия Гиббса в ходе реакции уменьшается ( $\Delta G < 0$ );
- химическая реакция не может протекать самопроизвольно, если энергия Гиббса системы возрастает ( $\Delta G > 0$ ), протекает обратная реакция;
- химическая реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлении, т.е. система находится в состоянии равновесия ( $\Delta G = 0$ ).

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

- если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ , то всегда  $\Delta G < 0$ , т.е. реакция с выделением теплоты и увеличением степени беспорядка возможна при любых температурах;
- если  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S < 0$ , то всегда  $\Delta G > 0$ , т.е. реакция с поглощением теплоты и увеличением степени порядка невозможна ни при каких условиях;
- $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S < 0$ . Реакция будет протекать в прямом направлении только при условии, что  $|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$ . Эти реакции протекают при высокой температуре;
- $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ . Условие самопроизвольного протекания реакции:  $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$ . Такие реакции идут обычно при низких температурах.

Температуру, при которой происходит смена знака энергии Гиббса реакции, можно определить из условия равновесия:

$$T_p = \Delta H / \Delta S,$$

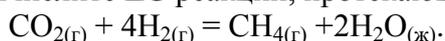
где  $T_p$  – температура, при которой устанавливается равновесие.

Изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моль вещества из простых веществ, устойчивых в стандартных условиях, называется стандартной энергией Гиббса образования вещества ( $\Delta G^\circ_f$ ). Стандартная энергия Гиббса образования простых веществ принимается равной нулю.

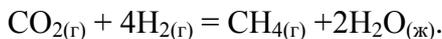
*Стандартную энергию Гиббса химической реакции ( $\Delta G^\circ_r$ ) можно рассчитать как сумму стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:*

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_{f\text{прод}} - \sum \Delta G^\circ_{f\text{исх.}}$$

**Пример 1.** На основании стандартных энтальпий образования и стандартных энтропий веществ вычислите  $\Delta G$  реакции, протекающей по уравнению:



В каком направлении будет протекать данная реакция? Рассчитайте температуру, при которой наступит равновесие.

**Решение.**

$\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль	-393,51	0	-74,85	-285,84
$\Delta S^\circ$ , Дж/моль·К	213,6	130,6	186,19	69,96
n, моль	1	4	1	2

На основании следствия из закона Гесса вычисляем стандартные энтальпию и энтропию реакции:

$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_{f(\text{CH}_4)}^\circ + 2\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})}^\circ] - [\Delta H_{f(\text{CO}_2)}^\circ + 4\Delta H_{f(\text{H}_2)}^\circ] =$$

$$= (-74,85 + 2(-285,84)) - (-393,51 + 4 \cdot 0) = -253,02 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^\circ = [S_{(\text{CH}_4)}^\circ + 2S_{(\text{H}_2\text{O})}^\circ] - [S_{(\text{CO}_2)}^\circ + 4S_{(\text{H}_2)}^\circ] =$$

$$= [186,19 + 2 \cdot 69,96] - [213,6 + 4 \cdot 130,6] = -409,89 \text{ Дж/К} = -0,409 \text{ кДж/К}$$

Стандартная энергия Гиббса

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -253,02 - 298(-0,409) = -131,14 \text{ кДж}$$

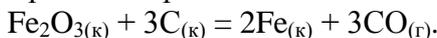
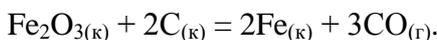
$\Delta G^\circ < 0$ , поэтому реакция протекает самопроизвольно при  $T=298 \text{ К}$  в прямом направлении.

Температура, при которой устанавливается равновесие:

$$T_p = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-253,02}{-0,409} = 618,6 \text{ К}$$

**Ответ.** Стандартная энергия Гиббса реакции  $-131,14 \text{ кДж}$ , температура, при которой наступит равновесие  $618,6 \text{ К}$ .

**Пример 2.** Рассчитайте температуру, при которой становится возможным восстановление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  углеродом по реакции:

**Решение.**

$\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль	-821,32	0	0	-110,5
$\Delta S^\circ$ , Дж/моль·К	89,96	5,74	27,15	197,4
n, моль	1	3	2	3

По следствию из закона Гесса вычисляем  $\Delta H_r^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  реакции.

$$\Delta H_r^\circ = [2\Delta H_{f(\text{Fe})}^\circ + 3\Delta H_{f(\text{CO})}^\circ] - [\Delta H_{f(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^\circ + 3\Delta H_{f(\text{C})}^\circ] =$$

$$= [2 \cdot 0 + 3 \cdot (-110,5)] - [-821,32 + 3 \cdot 0] = 489,82 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^\circ = [2S_{(\text{Fe})}^\circ + 3S_{(\text{CO})}^\circ] - [S_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^\circ + 3S_{(\text{C})}^\circ] = 539,32 \text{ Дж/К} = 0,539 \text{ кДж/К}$$

Стандартная энергия Гиббса

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 489,82 - 298 \cdot 0,539 = 329,2 \text{ кДж}$$

$\Delta G^\circ > 0$ , следовательно реакция при  $T=298 \text{ К}$  невозможна.

Температура, при которой становится возможным восстановление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

$$T_p = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{489,82}{0,539} = 908,8 \text{ К}$$

**Ответ.** Температура начала восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $908,8 \text{ К}$ .

**Пример 3.** Возможна ли реакция разложения карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  при температурах  $900$  и  $1200 \text{ К}$ ?

**Решение.** Уравнение реакции разложения  $\text{CaCO}_3$



$\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль	-1206,0	-635,1	-393,51
$\Delta S^\circ$ , Дж/моль·К	92,9	39,7	213,6
n, моль	1	1	1

По следствию из закона Гесса вычисляем  $\Delta H_r^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  реакции.

$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_{f(\text{CaO})}^\circ + \Delta H_{f(\text{CO}_2)}^\circ] - \Delta H_{f(\text{CaCO}_3)}^\circ =$$

$$= [-635,1 + (-393,51)] - (-1206,0) = 177,39 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^{\circ} = [\Delta S^{\circ}_{(\text{CaO})} + \Delta S^{\circ}_{(\text{CO}_2)}] - \Delta S^{\circ}_{(\text{CaCO}_3)} =$$

$$= [39,7 + 213,6] - 92,9 = 160,4 \text{ Дж/К} = 0,160 \text{ кДж/К}.$$

Энергия Гиббса при температурах 900 и 1200 К

$$\Delta G_{900} = 177,39 - 900 \cdot 0,160 = 33,39 \text{ кДж}$$

$\Delta G_{900} > 0$ , следовательно реакция разложения  $\text{CaCO}_3$  при  $T=900 \text{ К}$  невозможна.

$$\Delta G_{1200} = 177,39 - 1200 \cdot 0,160 = -14,61 \text{ кДж}$$

$\Delta G_{1200} < 0$ , следовательно при  $T=1200 \text{ К}$  реакция разложения  $\text{CaCO}_3$  протекает самопроизвольно.

**Ответ.** Разложение  $\text{CaCO}_3$  возможно при 1200 К ( $\Delta G_{1200} = -14,61 \text{ кДж}$ ) и невозможно при 900 К ( $\Delta G_{900} = 33,39 \text{ кДж}$ ).

### 3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА: СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ И МЕТОДЫ ЕЕ РЕГУЛИРОВАНИЯ

Химическая кинетика изучает закономерности протекания химических процессов во времени.

*Скорость химической реакции* ( $v$ ) – это количество вещества ( $\Delta n$ ), реагирующего или образующегося в результате реакции в единицу времени ( $\Delta t$ ) в единице объема реакционного пространства ( $V$ ):

$$v = \frac{\Delta n}{\Delta t V}. \quad (1)$$

Количество вещества в единице объема ( $\Delta n/V$ ) – это молярная концентрация  $C$ .

Тогда скорость реакции можно записать:

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t}. \quad (2)$$

Единицей измерения скорости является моль $\cdot$ л $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$ .

Для гетерогенной реакции скорость зависит от площади поверхности раздела фаз ( $S$ ):

$$v = \frac{\Delta n}{\Delta t S}. \quad (3)$$

Размерность скорости – моль $\cdot$ м $^{-2}\cdot$ с $^{-1}$ .

Различают *среднюю* и *мгновенную* скорости.

Средняя скорость описывается уравнением

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}. \quad (4)$$

О скорости реакции можно судить, измеряя концентрацию исходных веществ или продуктов. Концентрация исходного вещества с течением времени постепенно уменьшается и  $\Delta C$  имеет знак «-», а концентрация продукта увеличивается и  $\Delta C$  имеет знак «+».

Если взять бесконечно малый отрезок времени  $dt$ , то получим выражение для мгновенной скорости в любой конкретный момент времени

$$v = \pm \frac{dc}{dt}. \quad (5)$$

На скорость реакции влияют следующие факторы:

1. *Природа реагирующих веществ* – характер химических связей в соединениях, строение молекул.

2. *Концентрация реагирующих веществ*. Скорость химической реакции, при прочих равных условиях, зависит от числа столкновений реагирующих частиц в единицу времени. Вероятность столкновения зависит от количества частиц в единице объема, т.е. от концентрации. Зависимость скорости простой или элементарной реакции от концентрации реагирующих веществ выражается законом действия масс:

*Скорость реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.*

Для реакции



закон выражается уравнением

$$v = k C_A^a \cdot C_B^b,$$

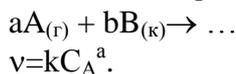
где  $C_A$  и  $C_B$  – молярные концентрации реагирующих веществ А и В, моль/л;

$a$  и  $b$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;

$k$  – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости.

Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора, но не зависит от концентраций реагентов и численно равна скорости реакции при условии  $C_A = C_B = 1$ .

Если одно из реагирующих веществ находится в твердом состоянии, то реакция происходит на поверхности раздела и в уравнение закона действия масс концентрация твердого вещества не включается. Так, для реакции



### 3. Температура

Зависимость скорости реакции от температуры описывается правилом Вант-Гоффа: *при повышении температуры на каждые 10° скорость большинства химических реакций увеличивается в 2-4 раза:*

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (6)$$

где  $v_{T_1}$  и  $v_{T_2}$  - скорости реакции при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

$\gamma$  - температурный коэффициент, значения которого для большинства реакций лежат в пределах 2-4.

Увеличение скорости реакции с повышением температуры объясняется увеличением числа активных молекул, т.е. молекул, обладающих достаточной энергией для осуществления химического взаимодействия при их столкновении. Та энергия, которой должны обладать соударяющиеся молекулы, чтобы между ними произошла реакция, называется *энергией активации (Ea)*. Математическое соотношение между скоростью реакции, температурой и энергией активации называется *уравнением Аррениуса*:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (7)$$

где  $k$  – константа скорости реакции;

$R$  – газовая постоянная, Дж/моль•К;

$T$  – абсолютная температура, К;

$E_a$  – энергия активации, кДж/моль;

$e$  – основание натурального логарифма;

$A$  – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры и концентрации.

Константа скорости тем больше, чем меньше  $E_a$  и чем выше температура.

Для расчетов используют уравнение Аррениуса, преобразованное для двух температур:

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \quad \text{или} \quad E_a = 19,15 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}},$$

где  $k_{T_1}$  и  $k_{T_2}$  - константы скорости при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

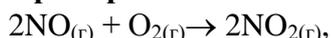
### 4. Поверхность соприкосновения реагентов.

В гетерогенных реакциях химическое взаимодействие происходит на поверхности раздела фаз. Увеличение площади поверхности твердого вещества путем его измельчения приводит к существенному ускорению реакции.

### 5. Катализатор.

Катализаторы – это вещества, увеличивающие скорость реакции. Катализатор образует с одним из реагентов промежуточное соединение, которое реагирует с другим исходным веществом, образуя продукты реакции и высвобождая катализатор. Ускоряющее действие катализатора, как правило, заключается в уменьшении энергии активации катализируемой реакции.

### Пример 1. Как изменится скорость реакции



когда прореагирует 55% кислорода, если начальные концентрации реагирующих веществ соответственно равны:

$$C_{(NO)}^{\circ} = 6 \text{ моль/л}; \quad C_{(O_2)}^{\circ} = 5 \text{ моль/л?}$$

### Решение.

Запишем выражение закона действия масс для данной реакции:

$$v = kC_{(\text{NO})}^2 \cdot C_{(\text{O}_2)}$$

1. Найдем скорость реакции в начальный момент времени

$$v^0 = k6^2 \cdot 5 = 180k$$

2. Найдем количество прореагировавшего кислорода

$$\Delta C_{(\text{O}_2)} = 5 \cdot 0,55 = 2,75 \text{ моль/л.}$$

3. Найдем текущую концентрацию кислорода, т.е. в момент, когда прореагирует 55%  $\text{O}_2$

$$C_{(\text{O}_2)} = C_{(\text{O}_2)}^0 - \Delta C_{(\text{O}_2)} = 5 - 2,75 = 2,25 \text{ моль/л.}$$

4. Найдем количество прореагировавшего оксида азота (II). В соответствии со стехиометрией реакции

$$\frac{\Delta C_{(\text{NO})}}{2} = \frac{\Delta C_{(\text{O}_2)}}{1};$$

$$\Delta C_{(\text{NO})} = \frac{2 \cdot \Delta C_{(\text{O}_2)}}{1} = 2 \cdot 2,75 = 5,5 \text{ моль/л.}$$

5. Найдем текущую концентрацию NO

$$C_{(\text{NO})} = 6 - 5,5 = 0,5 \text{ моль/л.}$$

6. Найдем текущую скорость реакции

$$v = k \cdot 0,5^2 \cdot 2,25 = 0,56k$$

7. Найдем, во сколько раз уменьшится скорость реакции, когда прореагирует 55% кислорода

$$\frac{v^0}{v} = \frac{180k}{0,56k} = 321.$$

**Ответ.** Скорость реакции уменьшилась в 321 раз.

**Пример 2.** Как изменится скорость реакции

$4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ , если увеличить в 3 раза: а) концентрацию кислорода; б) концентрацию хлороводорода; в) давление?

**Решение.**

1. Запишем выражение закона действия масс для данной реакции

$$v^0 = kC_{(\text{HCl})}^4 \cdot C_{(\text{O}_2)}$$

2. После увеличения концентрации кислорода в 3 раза она будет равна  $3C_{(\text{O}_2)}$ , тогда скорость реакции будет

$$v = kC_{(\text{HCl})}^4 \cdot 3C_{(\text{O}_2)} = 3kC_{(\text{HCl})}^4 \cdot C_{(\text{O}_2)}$$

3. Если в 3 раза увеличить концентрацию HCl, то она будет равна  $3C_{(\text{HCl})}$ . Поэтому скорость реакции будет

$$v = k(3C_{(\text{HCl})})^4 \cdot C_{(\text{O}_2)} = 81kC_{(\text{HCl})}^4 \cdot C_{(\text{O}_2)}$$

4. Увеличение давления в 3 раза во столько же раз увеличивает концентрацию газообразных реагирующих веществ, поэтому

$$v = k(3C_{(\text{HCl})})^4 \cdot 3C_{(\text{O}_2)} = 243kC_{(\text{HCl})}^4 \cdot C_{(\text{O}_2)}$$

5. Найдем, как изменится скорость при:

а) увеличении концентрации кислорода в 3 раза

$$\frac{v}{v^0} = \frac{3kC_{(\text{HCl})}^4 \cdot C_{(\text{O}_2)}}{kC_{(\text{HCl})}^4 \cdot C_{(\text{O}_2)}} = 3 - \text{скорость увеличилась в 3 раза};$$

б) увеличении концентрации HCl в 3 раза

$$\frac{v}{v^0} = \frac{81kC_{(\text{HCl})}^4 \cdot C_{(\text{O}_2)}}{kC_{(\text{HCl})}^4 \cdot C_{(\text{O}_2)}} = 81 - \text{скорость увеличилась в 81 раз};$$

в) увеличении давления в 3 раза

$$\frac{v}{v^0} = \frac{243kC_{(\text{HCl})}^4 \cdot C_{(\text{O}_2)}}{kC_{(\text{HCl})}^4 \cdot C_{(\text{O}_2)}} = 243 - \text{скорость увеличилась в 243 раза}.$$

**Ответ:** а) при увеличении концентрации кислорода в 3 раза скорость реакции возросла в 3 раза;

б) при увеличении концентрации HCl в 3 раза скорость реакции возросла в 81 раз;

в) при увеличении давления в 3 раза скорость реакции возросла в 243 раза.

**Пример 3.** При 353 К реакция заканчивается за 20 с. Сколько времени длится реакция при 293 К, если температурный коэффициент этой реакции равен 2,5?

**Решение.**

Между скоростью протекания химической реакции и ее продолжительностью существует обратнопропорциональная зависимость:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{\tau_{T_1}}{\tau_{T_2}},$$

где  $\tau_{T_1}$  и  $\tau_{T_2}$  - время протекания реакции при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

1. Запишем правило Вант-Гоффа

$$\frac{\tau_{T_1}}{\tau_{T_2}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \rightarrow \tau_{T_1} = \tau_{T_2} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 20 \cdot 2,5^{\frac{353 - 293}{10}} = 20 \cdot 2,5^6 = 4879 \text{ с} = 1 \text{ ч } 21 \text{ мин } 19 \text{ с}.$$

**Ответ.** При температуре 293 к реакция заканчивается за 1 ч 21 мин 19 с.

**Пример 4.** Рассчитайте энергию активации химической реакции, если константы скорости реакции при 273 и 280 К соответственно равны  $4,04 \cdot 10^{-5}$  и  $7,72 \cdot 10^{-5}$ .

**Решение.**

Энергию активации рассчитывают по уравнению Аррениуса

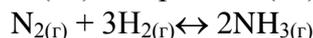
$$E_a = 19,15 \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}},$$

$$E_a = 19,15 \frac{273 \cdot 280}{280 - 273} \lg \frac{7,72 \cdot 10^{-5}}{4,04 \cdot 10^{-5}} = 58,74 \text{ кДж / моль}.$$

**Ответ.** Энергия активации реакции равна 58,74 кДж/моль.

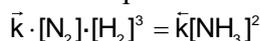
#### 4. ХИМИЧЕСКОЕ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Большинство химических реакций является обратимыми, т.е. они протекают одновременно в двух противоположных направлениях – прямом ( $\rightarrow$ ) и обратном ( $\leftarrow$ ), например:



Состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны, называется *химическим равновесием*. В состоянии равновесия концентрации реагентов и продуктов постоянны; их называют *равновесными* и обозначают квадратными скобками [ ].

Для приведенной реакции условие химического равновесия запишется так:



Любое химическое равновесие количественно характеризуется *константой равновесия* – это *отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам*. Для реакции в общем виде:



константа химического равновесия, выраженная через молярные концентрации веществ, запишется так:

$$K_c = \frac{[\text{D}]^d \cdot [\text{F}]^f}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b}. \quad (1)$$

Уравнение (1) является выражением закона действия масс для обратимых реакций.

Если реакция протекает в газовой фазе, то константа равновесия рассчитывается через равновесные парциальные давления. Например, для вышеприведенной реакции синтеза аммиака:

$$K_p = \frac{P^{2(\text{NH}_3)}}{P_{(\text{N}_2)} \cdot P^{3(\text{H}_2)}}. \quad (2)$$

Константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ, температуры, но не зависит от концентрации реагентов. Значение константы равновесия определяет глубину превращения исходных веществ в продукты реакции. При  $K_c \gg 1$  равновесие обратимой реакции смещено в сторону прямой реакции, т.е. реакция дает большой выход продуктов. При  $K_c \ll 1$  выход продуктов очень мал и равновесие смещено в сторону исходных веществ.

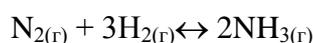
Каждое химическое равновесие устанавливается при определенных условиях: концентрациях, температуре, давлении для газов. Изменение одного из параметров приводит к нарушению и смещению равновесия. Направление смещения равновесия определяется правилом Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие системы сместится в сторону той реакции, которая ослабляет это воздействие.

1. При уменьшении концентрации одного из веществ равновесие смещается в сторону реакции, которая образует это вещество. При увеличении концентрации вещества равновесие смещается в сторону реакции, которая расходует это вещество.

2. Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, а понижение – в сторону экзотермической реакции.

3. Изменение давления оказывает влияние на равновесие в том случае, если в реакции участвуют газообразные вещества. При повышении внешнего давления равновесие смещается в сторону той реакции, которая сопровождается уменьшением количества газообразных веществ, т.е. уменьшением объема. Наоборот, при понижении внешнего давления равновесие смещается в сторону увеличения количества газообразных веществ, т.е. увеличения объема.

**Пример 1.** При синтезе аммиака



Равновесие установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ, моль/л:

$$[\text{N}_2]=2,5; [\text{H}_2]=1,8; [\text{NH}_3]=3,6.$$

Рассчитайте константу равновесия этой реакции и начальные концентрации азота и водорода.

**Решение.**

1. Рассчитаем  $K_c$ :

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{3,6^2}{2,5 \cdot 1,8^2} = 0,89.$$

Начальные концентрации азота и водорода найдем исходя из стехиометрии реакции

$$\frac{\Delta C_{(\text{N}_2)}}{1} = \frac{\Delta C_{(\text{H}_2)}}{3} = \frac{\Delta C_{(\text{NH}_3)}}{2}$$

2. Найдем количество прореагировавшего азота

$$\frac{\Delta C_{(\text{N}_2)}}{1} = \frac{\Delta C_{(\text{NH}_3)}}{2}; \Delta C_{(\text{N}_2)} = \frac{\Delta C_{(\text{NH}_3)}}{2} = \frac{[\text{NH}_3]}{2} = \frac{3,6}{2} = 1,8 \text{ моль / л.}$$

3. Найдем начальную концентрацию азота:

$$C^{\circ}_{(\text{N}_2)} = [\text{N}_2] + \Delta C_{(\text{N}_2)} = 2,5 + 1,8 = 4,3 \text{ моль / л.}$$

4. Найдем количество прореагировавшего водорода

$$\frac{\Delta C_{(\text{H}_2)}}{3} = \frac{\Delta C_{(\text{NH}_3)}}{2};$$

$$\Delta C_{(\text{H}_2)} = \frac{3 \cdot \Delta C_{(\text{NH}_3)}}{2} = \frac{3 \cdot [\text{NH}_3]}{2} = \frac{3 \cdot 3,6}{2} = 5,4 \text{ моль / л.}$$

5. Найдем начальную концентрацию водорода

$$C^{\circ}_{(\text{H}_2)} = 1,8 + 5,4 = 7,2 \text{ моль / л.}$$

**Ответ.**  $K_c=0,89$ ;  $C^{\circ}_{(\text{H}_2)} = 7,2$  моль/л;  $C^{\circ}_{(\text{N}_2)} = 4,3$  моль/л.

**Пример 2.** Объемный состав реакционной смеси в момент равновесия для реакции



был следующий: 88,72%  $\text{CO}_2$ ; 7,52%  $\text{CO}$ ; 3,76%  $\text{O}_2$ . Вычислите константу равновесия для этой реакции, если общее давление в системе равно  $1,083 \cdot 10^5$  Па.

**Решение.**

1. Определим парциальное давление реагирующих веществ:

$$P_{(\text{CO}_2)} = 1,083 \cdot 10^5 \cdot 0,8872 = 0,8990 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$P_{(\text{CO})} = 1,083 \cdot 10^5 \cdot 0,0752 = 0,0762 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

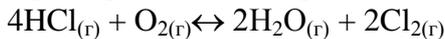
$$P_{(\text{O}_2)} = 1,083 \cdot 10^5 \cdot 0,0376 = 0,0381 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

2. Рассчитаем  $K_p$ :

$$K_p = \frac{P_{(\text{CO})}^2 \cdot P_{(\text{O}_2)}}{P_{(\text{CO}_2)}^2} = \frac{(0,0762 \cdot 10^5)^2 \cdot 0,0381 \cdot 10^5}{(0,8990 \cdot 10^5)^2} = 27,35.$$

**Ответ.**  $K_p=27,35$ .

**Пример 3.** Реакция протекает по уравнению



В каком направлении сместится химическое равновесие, если концентрации всех реагирующих веществ увеличить в 2 раза?

**Решение.**

1. Скорости прямой и обратной реакций в момент равновесия были следующие:

$$\vec{v} = \vec{k}[\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2]; \quad \bar{v} = \bar{k}[\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^2$$

2. Найдем скорость прямой и обратной реакций после увеличения концентраций в 2 раза

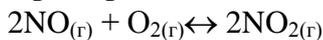
$$\vec{v} = \vec{k}[2\text{HCl}]^4 \cdot [2\text{O}_2] = 32\vec{k}[\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2];$$

$$\bar{v} = \bar{k}[2\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [2\text{Cl}_2] = 16\bar{k}[\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^2$$

Скорость прямой реакции возросла в 32 раза, а обратной – в 16 раз. Следовательно, равновесие сместится в сторону прямой реакции.

**Ответ.** При увеличении концентраций всех веществ в 2 раза равновесие сместится в сторону прямой реакции.

**Пример 4.** Равновесие реакции



установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ, моль/л:  $[\text{NO}]=0,5$ ;  $[\text{O}_2]=0,7$ ;  $[\text{NO}_2]=2,1$ . В сторону какой реакции сместится равновесие, если в системе уменьшить общее давление в 2 раза?

**Решение.**

1. Найдем скорости прямой и обратной реакций в момент равновесия:

$$\vec{v} = \vec{k}[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] = \vec{k} \cdot 0,5^2 \cdot 0,7 = 0,175\vec{k};$$

$$\bar{v} = \bar{k}[\text{NO}_2]^2 = \bar{k} \cdot 2,1^2 = 4,41\bar{k}$$

2. При уменьшении давления в 2 раза концентрации всех реагирующих веществ уменьшатся в 2 раза. Найдем скорости прямой и обратной реакций после уменьшения давления:

$$\vec{v} = \vec{k} \left( \frac{0,5}{2} \right)^2 \left( \frac{0,7}{2} \right) = 0,0219\vec{k};$$

$$\bar{v} = \bar{k} \left( \frac{2,1}{2} \right)^2 = 1,1015\bar{k}$$

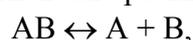
3. Найдем, как изменятся скорости прямой и обратной реакций после уменьшения давления:

$$\frac{0,175\vec{k}}{0,0219\vec{k}} = 8, \text{ т.е. скорость прямой реакции уменьшится в 8 раз.}$$

$$\frac{4,41\bar{k}}{1,1015\bar{k}} = 4, \text{ т.е. скорость обратной реакции уменьшится в 4 раза.}$$

**Ответ.** Равновесие реакции сместится в сторону обратной реакции.

**Пример 5.** В какую сторону сместится равновесие реакции



если повысить температуру на 30 градусов? Температурные коэффициенты прямой и обратной реакций, соответственно, равны 2 и 3.

**Решение.**

В соответствии с правилом Вант-Гоффа при повышении температуры на 30° скорость прямой реакции возрастет в

$$\frac{\overset{\rightarrow}{v_{T_2}}}{\overset{\rightarrow}{v_{T_1}}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 2^3 = 8 \text{ раз,}$$

а скорость обратной реакции возрастет в

$$\frac{\overset{\leftarrow}{v_{T_2}}}{\overset{\leftarrow}{v_{T_1}}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 3^3 = 27 \text{ раз.}$$

**Ответ.** При повышении температуры на 30° равновесие сместится в сторону обратной реакции.

## 5. РАСТВОРЫ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

### 5.1. Концентрация растворов

Состав раствора выражается его концентрацией. Концентрацией называется количественная характеристика, определяющая относительное содержание в нем растворенного вещества и растворителя.

Существуют различные способы выражения концентраций растворов:

- массовая доля растворенного вещества;
- молярная концентрация;
- молярная концентрация эквивалента;
- моляльная концентрация;
- титр;
- молярная доля растворенного вещества.

#### Массовая доля растворенного вещества

Массовая доля растворенного вещества показывает, какую часть масса растворенного вещества составляет от массы раствора.

Массовую долю растворенного вещества  $\omega(B)$  находят как отношение массы вещества  $m(B)$  к массе раствора  $m_p$ :

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m_p}.$$

Выражается массовая доля растворенного вещества в долях единицы или в процентах.

Массу раствора  $m_p$  можно найти, зная объем раствора  $V_p$  (мл) и его плотность  $\rho$  (г/мл)

$$m_p = V_p \cdot \rho,$$

или как сумму массы растворенного вещества  $m(B)$  и массы растворителя (чаще всего растворителем является вода):

$$m_p = m(B) + m(H_2O).$$

Массовая доля, выраженная в процентах, показывает массу растворенного вещества, содержащуюся в 100 г раствора.

**Пример.** Определите массовую долю соляной кислоты, если в 100 мл раствора плотностью 1,098 г/мл содержится 20 г кислоты.

**Решение.** Масса раствора  $m_p = V_p \cdot \rho$ ;  $m_p = 100 \cdot 1,098 = 109,8$  г. Массовая доля соляной кислоты в растворе составляет:

$$\omega(HCl) = \frac{m(HCl)}{m_p}; \quad \omega(HCl) = \frac{20}{109,8} = 0,182 \text{ или } 18,2\%.$$

#### Молярная концентрация

Молярная концентрация (молярность) показывает, какое количество растворенного вещества содержится в 1 л раствора.

Молярная концентрация растворенного вещества  $C(B)$  показывает отношение количества вещества  $n(B)$  к объему раствора  $V_p$ :

$$C(B) = \frac{n(B)}{V_p}.$$

Размерность молярной концентрации: моль/л, моль/м<sup>3</sup>.

Количество растворенного вещества  $n(B)$  находят, зная массу растворенного вещества  $m(B)$  и его молярную массу  $M(B)$ :

$$n(B) = \frac{m(B)}{M(B)}.$$

Сокращенная форма записи единицы молярной концентрации  $M$  (моль/л): например, 2М раствор – двухмолярный раствор, в 1 л которого содержится 2 моль растворенного вещества.

**Пример.** В 500 мл раствора содержится 8,5 г нитрата натрия. Определите молярную концентрацию раствора.

**Решение.** Молярная масса нитрата натрия

$$M(\text{NaNO}_3) = 85 \text{ г/моль}.$$

Количество вещества составляет

$$n(\text{NaNO}_3) = \frac{m(\text{NaNO}_3)}{M(\text{NaNO}_3)}; \quad n(\text{NaNO}_3) = \frac{8,5}{85} = 0,1 \text{ моль}.$$

Молярная концентрация нитрата натрия в растворе

$$C(\text{NaNO}_3) = \frac{n(\text{NaNO}_3)}{V_p}; \quad C(\text{NaNO}_3) = \frac{0,1}{0,5} = 0,2 \text{ моль/л}$$

или 0,2М  $\text{NaNO}_3$ .

### Молярная концентрация эквивалента

#### (нормальная или эквивалентная концентрация)

Молярная концентрация эквивалента (нормальность) показывает, какое количество моль эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 л раствора.

Молярную концентрацию эквивалента  $C_{\text{эк}}(B)$  находят как отношение количества эквивалентов вещества  $n_{\text{эк}}(B)$  к объему раствора  $V_p$

$$C_{\text{эк}}(B) = \frac{n_{\text{эк}}(B)}{V_p}.$$

Размерность молярной концентрации эквивалента: моль•л. Сокращенная форма записи единицы молярной концентрации эквивалента – н. моль•л. Например, 2н. означает, что в 1 л раствора содержится 2 моль эквивалента растворенного вещества.

Зная массу растворенного вещества  $m(B)$  и его молярную массу эквивалента  $M_{\text{эк}}(B)$ , можно найти количество эквивалента вещества:

$$n_{\text{эк}}(B) = \frac{m(B)}{M_{\text{эк}}(B)}.$$

Молярная масса эквивалента вещества равна произведению фактора эквивалентности  $f_{\text{эк}}(B)$  на молярную массу вещества  $M(B)$

$$M_{\text{эк}}(B) = f_{\text{эк}}(B) \cdot M(B).$$

Эквивалент – это реальная или условная частица вещества, соответствующая в реакциях обмена одному атому или иону водорода ( $H$  или  $H^+$ ), а в окислительно-восстановительных реакциях – одному электрону.

*Фактор эквивалентности* – число, показывающее, какую часть от реальной частицы (молекулы, атома, иона и т.д.) вещества составляет эквивалент этого вещества.

$$f_{\text{эк}}(B) = \frac{1}{\text{число катионов} \times \text{валентность}}.$$

Например, для  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  заряд катиона  $\text{Na}^+$  равен 1, число катионов – 3, тогда

$$f_{\text{эк}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3 \cdot 1} = \frac{1}{3}.$$

**Пример.** Вычислите молярную концентрацию эквивалента хлорида железа (III) в растворе, полученном при растворении 40 г  $\text{FeCl}_3$  в 200 мл воды. Плотность раствора 1,182 г/мл.

**Решение.**

Молярная масса хлорида железа (III):

$$M(\text{FeCl}_3) = 162 \text{ г/моль}.$$

Фактор эквивалентности  $f_{\text{эк}} = 1/3$ .

Молярная масса эквивалента

$$M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = f_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) \cdot M(\text{FeCl}_3) = 162 \cdot (1/3) = 54 \text{ г/моль.}$$

Количество эквивалента вещества, содержащегося в 40 г хлорида железа (III), составляет:

$$n_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = \frac{m(\text{FeCl}_3)}{M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3)} = \frac{40}{54} = 0,74 \text{ моль.}$$

Масса раствора:

$$\begin{aligned} m_p &= m(\text{FeCl}_3) + m(\text{H}_2\text{O}); \\ \rho(\text{H}_2\text{O}) &= 1 \text{ г/мл}; \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 200 \cdot 1 = 200 \text{ г}; \\ m_p &= 40 + 200 = 240 \text{ г.} \end{aligned}$$

$$\text{Объем раствора: } V_p = \frac{m_p}{\rho} = \frac{240}{1,182} = 203 \text{ мл} = 0,203 \text{ л.}$$

Находим молярную концентрацию эквивалента раствора хлорида железа (III):

$$C_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = \frac{n_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3)}{V_p} = \frac{0,74}{0,203} = 3,65 \text{ моль/л или } 3,65 \text{н. FeCl}_3.$$

### Моляльная концентрация вещества

Моляльная концентрация вещества (моляльность) показывает, какое количество растворенного вещества приходится на 1 кг растворителя.

Моляльную концентрацию вещества  $C_m(\text{B})$  находят как отношение количества вещества  $n(\text{B})$  к массе растворителя  $m(\text{H}_2\text{O})$

$$C_m(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{m(\text{H}_2\text{O})}.$$

Размерность моляльной концентрации: моль/кг, сокращенное обозначение единицы «м»: м моль/кг. 2мNaOH означает, что в 1 кг растворителя содержится 2 моль вещества NaOH.

Массу растворителя можно найти, зная массу всего раствора  $m_p$  и массу вещества  $m(\text{B})$ .

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_p - m(\text{B}).$$

**Пример.** В 300 мл раствора плотностью 1,019 г/мл содержится 6 г сульфата меди. Определите моляльную концентрацию раствора.

**Решение.**

Молярная масса сульфата меди  $M(\text{CuSO}_4) = 160$  г/моль. Количество вещества, содержащегося в 6 г  $\text{CuSO}_4$ , составляет:

$$n(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4)}; \quad n(\text{CuSO}_4) = \frac{6}{160} = 0,0375 \text{ моль.}$$

Масса раствора:  $m_p = V_p \cdot \rho = 300 \cdot 1,019 = 305,7$  г.

Масса растворителя (воды):  $m(\text{H}_2\text{O}) = m_p - m(\text{B})$ ;

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_p - m(\text{CuSO}_4) = 305,7 - 6 = 299,7 \text{ г} = 0,2997 \text{ кг.}$$

Моляльная концентрация раствора составляет:

$$C_m(\text{CuSO}_4) = \frac{n(\text{CuSO}_4)}{m(\text{H}_2\text{O})};$$

$$C_m(\text{CuSO}_4) = \frac{0,0375}{0,2997} = 0,125 \text{ моль/кг или } 0,125 \text{м CuSO}_4.$$

### Титр раствора

Титр раствора – это величина, показывающая, сколько граммов растворенного вещества В содержится в 1 мл раствора.

Титр  $T(\text{B})$  рассчитывают как отношение массы растворенного вещества  $m(\text{B})$  к объему этого раствора  $V_p$  (мл)

$$T(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{V_p}.$$

Единицей титра являются г/мл, г/см<sup>3</sup>.

Зная молярную концентрацию эквивалента  $C_{\text{эк}}(\text{B})$ , можно вычислить титр раствора:

$$T(\text{B}) = \frac{C_{\text{эк}}(\text{B}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{B})}{1000}.$$

**Пример.** Определите титр раствора соляной кислоты с массовой долей 0,2. Плотность раствора 1,098 г/мл.

**Решение.**  $\omega=0,2$  или 20%. Это значит, что в 100 г раствора содержится 20 г соляной кислоты.

Объем 100 г раствора:  $V_p = \frac{m_p}{\rho} = \frac{100}{1,098} = 91,07$  мл.

Титр раствора HCl:

$$T(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{V_p}; T(\text{HCl}) = \frac{20}{91,07} = 0,2196 \text{ г/мл.}$$

### Мольная доля растворенного вещества

Мольная доля растворенного вещества показывает, какую часть от суммарного количества всех веществ, входящих в состав раствора, составляет количество растворенного вещества В.

Находят мольную долю растворенного вещества  $\chi$  как отношение числа моль растворенного вещества В к общему числу моль всех веществ в растворе  $\sum n_i$ .

$$\chi(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{\sum n_i}, \text{ где } \sum n_i = n(\text{B}) + n_1 + n_2 + \dots + n_i$$

или для водного раствора вещества:

$$\chi(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{n(\text{B}) + n(\text{H}_2\text{O})}.$$

**Пример.** Вычислите мольную долю каждого вещества в растворе NaOH с массовой долей 0,1.

**Решение.**  $\omega(\text{NaOH})=0,1$  или 10%. В 100 г раствора:

$m(\text{NaOH})=10$  г;  $m(\text{H}_2\text{O})=90$  г.

Молярные массы веществ:

$M(\text{NaOH}) = 40$  г/моль;

$M(\text{H}_2\text{O}) = 18$  г/моль.

Количество веществ в растворе:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})}; n(\text{NaOH}) = \frac{10}{40} = 0,25 \text{ моль.}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}; n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{90}{18} = 5 \text{ моль.}$$

$$\chi(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{NaOH}) + n(\text{H}_2\text{O})}; \chi(\text{NaOH}) = \frac{0,25}{5 + 0,25} = 0,048.$$

$$\chi(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{NaOH}) + n(\text{H}_2\text{O})}; \chi(\text{H}_2\text{O}) = \frac{5}{5 + 0,25} = 0,952.$$

$$\chi(\text{NaOH}) + \chi(\text{H}_2\text{O}) = 0,048 + 0,952 = 1.$$

Сумма мольных долей всех веществ равна единице.

## Пересчет концентраций растворов

**Пример 1.** Сколько миллилитров раствора серной кислоты с массовой долей 0,96 плотностью 1,84 г/мл потребуется для приготовления 500 мл 0,5н. раствора.

**Решение.** Молярная масса серной кислоты

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

Фактор эквивалентности:  $f_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ .

Молярная масса эквивалента:  $M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \cdot 1/2 = 49$  г/моль.

Найдем массу серной кислоты, содержащейся в 500 мл 0,5н. раствора:

$$C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_p}; n_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_p = 0,5 \cdot 0,5 = 0,25 \text{ моль эк.}$$

$$n_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}; m(\text{H}_2\text{SO}_4) = n_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,25 \cdot 49 = 12,25 \text{ г.}$$

Найдем массу 96%-го раствора серной кислоты, содержащего  $m(\text{H}_2\text{SO}_4)=12,25$  г.

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_p}$$

$$\text{Отсюда } m_p = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot 100\%; m_p(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{12,25100}{96} = 12,76 \text{ г.}$$

Найдем объем 96%-го раствора серной кислоты массой 12,76 г.

$$V_p = \frac{m_p(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\rho} = \frac{12,76}{1,84} = 6,9 \text{ мл.}$$

Итак, для приготовления 500 мл 0,5н. раствора серной кислоты потребуется 6,9 мл раствора серной кислоты с массовой долей 0,96.

**Пример 2.** Плотность 0,5М раствора карбоната натрия 1,05 г/мл. Рассчитайте массовую долю  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , титр раствора, молярную концентрацию эквивалента и моляльность раствора.

**Решение.** Принимаем объем раствора 1 л. Молярная концентрация раствора 0,5М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Следовательно, в 1 л раствора содержится 0,5 моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Найдем все необходимые характеристики для расчета концентраций.

Масса раствора:  $m_p = V_p \cdot \rho$ ;  $m_p = 1000 \cdot 1,05 = 1050 \text{ г.}$

Молярная масса:  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль.}$

Фактор эквивалентности:  $f_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2.$

Молярная масса эквивалента:

$M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot f_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3).$

$M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \cdot 1/2 = 53 \text{ г/моль.}$

Количество вещества:  $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,5 \text{ моль.}$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}$$

Масса вещества:  $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3);$

$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,5 \cdot 106 = 53 \text{ г.}$

Количество вещества эквивалента:

$$n_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}; n_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{53}{53} = 1 \text{ моль.}$$

Масса растворителя:  $m(\text{H}_2\text{O}) = m_p - m(\text{Na}_2\text{CO}_3);$

$m(\text{H}_2\text{O}) = 1050 - 53 = 997 \text{ г} = 0,997 \text{ кг.}$

Находим массовую долю растворенного вещества  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_p}; \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{53}{1050} = 0,05 \text{ или } 5\%.$$

Это значит, что в 100 г раствора содержится 5 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Находим титр раствора:

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V_p}; T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{53}{1000} = 0,053 \text{ г/мл.}$$

Это значит, что в 1 мл раствора содержится 0,053 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Находим молярную концентрацию эквивалента:

$$C_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{n_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V_p}; C_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{1} = 1 \text{ моль/л или } 1\text{н. } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

Это значит, что в 1 л раствора содержится 1 моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Находим моляльную концентрацию

$$C_m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{H}_2\text{O})};$$

$$C_m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,5}{0,997} = 0,502 \text{ моль/кг или } 0,502\text{м } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

Это значит, что 0,502 моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  содержится в 1 кг  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 5.2. Электролитическая диссоциация

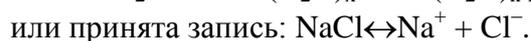
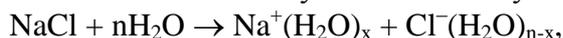
Распад молекул электролита на ионы под действием полярных молекул растворителя называется **электролитической диссоциацией**. Вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток, называются электролитами.

К ним относятся вода, кислоты, основания и соли. При растворении в воде молекулы электролитов диссоциируют на положительные ионы – **катионы** и отрицательные – **анионы**. Процесс электролитической диссоциации обусловлен взаимодействием веществ с водой или другим растворителем, что приводит к образованию гидратированных ионов.

Так, ион водорода образует ион гидроксония:



Для упрощения ион гидроксония записывают без указания молекул воды, то есть  $\text{H}^+$ .

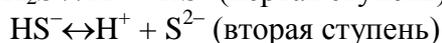
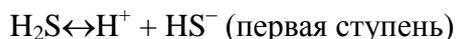


### Диссоциация кислот, оснований, солей

**Кислотами** называются электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только катионы водорода. Например,



Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато. Например сероводородная кислота диссоциирует ступенчато:



Диссоциация многоосновных кислот протекает, главным образом, по первой ступени. Это объясняется тем, что энергия, которую нужно затратить для отрыва иона от нейтральной молекулы, минимальна и становится больше при диссоциации по каждой следующей ступени.

**Основаниями** называются электролиты, диссоциирующие в растворе, которые в качестве анионов образуют только гидроксид-ионы. Например,



Многокислотные основания диссоциируют ступенчато



Ступенчатая диссоциация кислот и оснований объясняет образование кислых и основных солей.

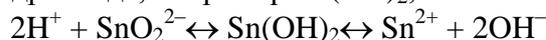
Существуют электролиты, которые диссоциируют одновременно как основные и как кислотные. Они называются **амфотерными**.



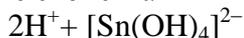
Амфотерность объясняется малым различием прочности связей R–H и O–H.

К амфотерным электролитам относятся вода, гидроксиды цинка, алюминия, хрома (III), олова (II, IV), свинца (II, IV) и др.

Диссоциацию амфотерного гидроксида, например  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , можно выразить уравнением:



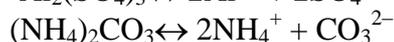
основные свойства



кислотные свойства

**Солями** называют электролиты, которые при диссоциации образуют катионы металлов, или комплексные катионы, и анионы кислотных остатков, или комплексные анионы.

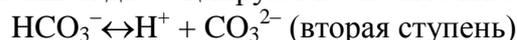
Средние соли, растворимые в воде, диссоциируют практически полностью



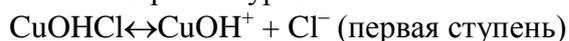
Кислые соли диссоциируют ступенчато, например:



Анионы кислых солей в дальнейшем диссоциируют незначительно:

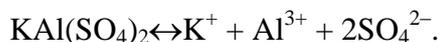


Диссоциацию основной соли можно выразить уравнением



Катионы основных солей по второй ступени диссоциируют в незначительной степени.

Двойные соли – это электролиты, которые при диссоциации образуют два типа катионов металла. Например



Комплексные соли – это электролиты, при диссоциации которых образуются два типа ионов: простой и комплексный. Например:



Количественной характеристикой электролитической диссоциации является **степень диссоциации  $\alpha$** , равная отношению числа молекул, распавшихся на ионы ( $n$ ), к общему числу растворенных молекул ( $N$ )  $\alpha = \frac{n}{N}$

Степень диссоциации выражается в долях единицы или процентах.

По степени диссоциации все электролиты делятся на сильные ( $\alpha > 30\%$ ), слабые ( $\alpha < 3\%$ ) и средней силы ( $\alpha - 3-30\%$ ).

**Сильные электролиты** при растворении в воде полностью диссоциируют на ионы. К ним относятся:

Кислоты	HCl, HBr, HI, HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub> , HMnO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>
Основания	NaOH, KOH, LiOH, RbOH, CsOH, Ba(OH) <sub>2</sub> , Ca(OH) <sub>2</sub> , Sr(OH) <sub>2</sub>
Соли	растворимые в воде (приложение, табл.2)

**Слабые электролиты** частично диссоциируют на ионы при растворении в воде. К ним относятся вода, почти все органические кислоты (CH<sub>3</sub>COOH, HCOOR, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и др.), некоторые минеральные кислоты (HNO<sub>2</sub>, HCN, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и др.), гидроксид аммония NH<sub>4</sub>OH, а также все основания металлов, кроме оснований щелочных и щелочноземельных металлов.

## Реакции обмена в растворах электролитов

### Составление ионно-молекулярных уравнений

Реакции в водных растворах электролитов являются реакциями между ионами. Они протекают практически необратимо в тех случаях, когда в результате их взаимодействия образуются малорастворимые, газообразные вещества или слабодиссоциирующие соединения.

Реакции ионного обмена записывают в молекулярной форме, полной ионно-молекулярной и сокращенной ионно-молекулярной формах.

В полной ионно-молекулярной форме в виде ионов записывают только сильные электролиты, все остальные – в виде молекул. В сокращенной ионно-молекулярной форме оставляют только те ионы и молекулы, которые принимают участие в реакции.

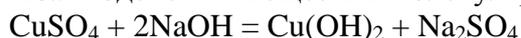
Чтобы составить ионно-молекулярное уравнение, нужно:

- составить молекулярное уравнение реакции;
- записать это уравнение с учетом электролитической диссоциации, т.е. сильные электролиты записать в виде ионов, все остальные вещества – в виде молекул. Получится полное ионно-молекулярное уравнение;
- исключить из обеих частей полного ионно-молекулярного уравнения одинаковые ионы;
- записать сокращенное ионно-молекулярное уравнение в окончательном виде.

**Пример 1.** Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения взаимодействия в растворе между CuSO<sub>4</sub> и NaOH.

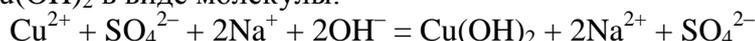
**Решение.**

Составляем уравнение реакции взаимодействия веществ в молекулярной форме:

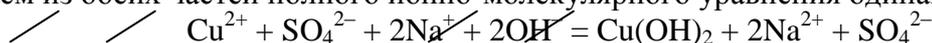


По таблице растворимости солей в воде устанавливаем, что к сильным электролитам относятся растворимые в воде соли  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – малорастворимое соединение,  $\text{NaOH}$  – сильный электролит (приложение, табл.2).

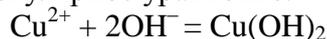
Составим полное ионно-молекулярное уравнение, записав растворимые соли и сильное основание в виде ионов, а осадок  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в виде молекулы:



Исключаем из обеих частей полного ионно-молекулярного уравнения одинаковые ионы



Записываем сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



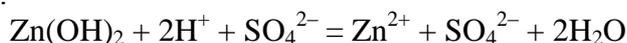
**Пример 2.** Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения, которые доказывают амфотерный характер гидроксида цинка.

Для доказательства амфотерного характера гидроксида цинка необходимо привести уравнения реакций, в которых это соединение проявляет основные и кислотные свойства.

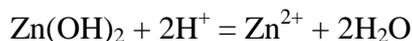
Основные свойства гидроксид цинка проявляет при взаимодействии с растворами кислот. Например с серной кислотой



При составлении полного ионно-молекулярного уравнения в виде ионов записываем сильную кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , растворимую соль  $\text{ZnSO}_4$ , слабый электролит  $\text{H}_2\text{O}$  и малорастворимое основание записываем в молекулярном виде:



Исключив из обеих частей уравнения одинаковые ионы, получаем сокращенное ионно-молекулярное уравнение



Кислотные свойства гидроксид цинка проявляет при взаимодействии с растворами щелочей ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ):



В полном ионно-молекулярном уравнении в виде ионов записываем сильное основание  $\text{NaOH}$  и растворимую комплексную соль:



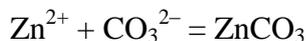
Сокращенное ионно-молекулярное уравнение имеет вид



### **Составление молекулярных уравнений по ионно-молекулярным**

Чтобы составить молекулярное уравнение по сокращенному ионно-молекулярному, необходимо определить, какой сильный электролит соответствует каждому иону, так как ионы – это остатки сильных электролитов.

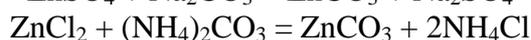
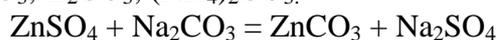
**Пример.** Составьте по два молекулярных уравнения, которые выражаются следующим ионно-молекулярным уравнением:



**Решение.** При составлении молекулярных уравнений следует подобрать к ионам  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  сильные электролиты:

$\text{Zn}^{2+}$ : растворимые соли  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ;

$\text{CO}_3^{2-}$ : растворимые соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .



### **5.3. Гидролиз солей**

#### **Ионное произведение воды. Водородный показатель**

Вода слабо диссоциирует на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ :



При диссоциации абсолютно чистой воды концентрации  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  равны. Концентрацию ионов выражают в моль/л. Установлено, что при 298 К

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Произведение  $[H^+] \cdot [OH^-]$  называется **ионным произведением воды** и численно равно  $10^{-14}$  при 298 К.

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

В кислом растворе  $[H^+] > 10^{-7}$  моль/л,  $[OH^-] < 10^{-7}$  моль/л.

В щелочном растворе  $[H^+] < 10^{-7}$  моль/л,  $[OH^-] > 10^{-7}$  моль/л.

Для характеристики среды, кислотности, щелочности введено понятие **водородного показателя рН**, который равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода

$$pH = -\lg[H^+]$$

В нейтральном растворе  $pH=7$ ;

в кислых растворах  $pH < 7$ ;

в щелочных растворах  $pH > 7$ .

$pOH$  – гидроксильный показатель, он равен

$$pOH = -\lg[OH^-]$$

$$pH + pOH = 14$$

Реакцию среды на практике можно определить при помощи кислотно-основных индикаторов, которые меняют свой цвет в зависимости от  $pH$  раствора. К наиболее распространенным относятся лакмус, фенолфталеин и метилоранж.

Окраска индикаторов в различных средах

Индикатор	Цвет индикатора в средах		
	в кислой	в нейтральной	в щелочной
Метилоранж	красный	оранжевый	желтый
Фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	малиновый
Лакмус	красный	фиолетовый	синий

### Типы гидролиза солей

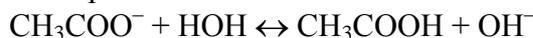
Химическое взаимодействие ионов соли с ионами воды, приводящее к образованию слабого электролита и сопровождающееся изменением  $pH$  раствора, называется **гидролизом солей**.

Любую соль можно представить как продукт взаимодействия кислоты и основания. Тип гидролиза соли зависит от природы основания и кислоты, образующих соль. Возможны 3 типа гидролиза солей.

**Гидролиз по аниону** идет, если соль образована катионом сильного основания и анионом слабой кислоты.

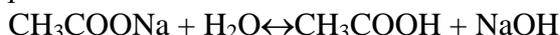
Например, соль  $CH_3COONa$  образована сильным основанием  $NaOH$  и слабой одноосновной кислотой  $CH_3COOH$ . Гидролизу подвергается ион слабого электролита  $CH_3COO^-$ .

Ионно-молекулярное уравнение гидролиза соли:



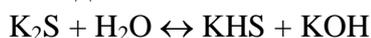
Ионы  $H^+$  воды связываются с анионами  $CH_3COO^-$  в слабый электролит  $CH_3COOH$ , ионы  $OH^-$  накапливаются в растворе, создавая щелочную среду ( $pH > 7$ ).

Молекулярное уравнение гидролиза соли:



Гидролиз солей многоосновных кислот протекает по стадиям, образуя в качестве промежуточных продуктов кислые соли.

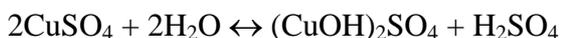
Например, соль  $K_2S$  образована сильным основанием  $KOH$  и слабой двухосновной кислотой  $H_2S$ . Гидролиз этой соли протекает в две стадии.



Реакция среды щелочная ( $pH > 7$ ), т.к. в растворе накапливаются  $OH^-$ -ионы. Гидролиз соли идет тем сильнее, чем меньше константа диссоциации образующейся при гидролизе слабой кислоты (табл.3). Таким образом, водные растворы солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, характеризуются щелочной реакцией среды.

**Гидролиз по катиону** идет, если соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты. Например, соль  $CuSO_4$  образована слабым двухкислотным основанием  $Cu(OH)_2$  и

сильной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Гидролиз идет по катиону  $\text{Cu}^{2+}$  и протекает в две стадии с образованием в качестве промежуточного продукта основной соли.



Ионы водорода  $\text{H}^+$  накапливаются в растворе, создавая кислую среду ( $\text{pH} < 7$ ). Чем меньше константа диссоциации образующегося при гидролизе основания, тем сильнее идет гидролиз.

Таким образом, водные растворы солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, характеризуются кислой реакцией среды.

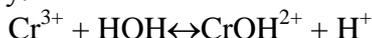
**Гидролиз по катиону и аниону** идет, если соль образована катионом слабого основания и анионом слабой кислоты. Например, соль  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  образована слабым основанием  $\text{NH}_4\text{OH}$  и слабой кислотой  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Гидролиз идет по катиону  $\text{NH}_4^+$  и аниону  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ :



Водные растворы такого типа солей, в зависимости от степени диссоциации образующихся слабых электролитов имеют нейтральную, слабокислую или слабощелочную среду.

При смешивании растворов солей, например  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$  каждая из солей гидролизуется необратимо до конца с образованием слабого основания и слабой кислоты.

Гидролиз соли  $\text{CrCl}_3$  идет по катиону:

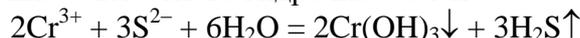


Гидролиз соли  $\text{Na}_2\text{S}$  идет по аниону:

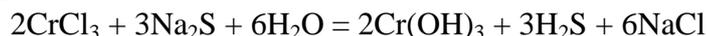


При смешивании растворов солей  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$  происходит взаимное усиление гидролиза каждой из солей, так как ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  образуют слабый электролит  $\text{H}_2\text{O}$  и ионное равновесие каждой соли смещается в сторону образования конечных продуктов: гидроксида хрома  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и сероводородной кислоты  $\text{H}_2\text{S}$ .

Ионно-молекулярное уравнение совместного гидролиза солей:



Молекулярное уравнение:



Соли, образованные катионами сильных оснований и анионами сильных кислот, гидролизу не подвергаются, так как ни один из ионов соли не образует с ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  воды слабых электролитов. Водные растворы таких солей имеют нейтральную среду.

### ***Влияние различных факторов на гидролиз солей***

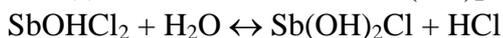
Гидролиз соли – это обратимый процесс. При изменении концентрации веществ или температуры гидролитическое равновесие можно сместить в сторону усиления или ослабления гидролиза в соответствии с принципом Ле-Шателье. Влияние температуры на гидролиз солей объясняется тем, что с повышением температуры возрастает диссоциация воды, что способствует смещению равновесия в сторону усиления гидролиза. Это объясняется тем, что реакции нейтрализации протекают с выделением теплоты, а гидролиз солей – эндотермическая реакция. С повышением температуры равновесие реакции гидролиза смещается в сторону эндотермической реакции, в сторону усиления гидролиза.

При обычных условиях гидролиз солей практически протекает по первой стадии. Последующие стадии гидролиза протекают при изменении внешних условий.

Усиление гидролиза происходит при разбавлении раствора. Например, соль  $\text{SbCl}_3$  образована слабым основанием  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  и слабой кислотой  $\text{HCl}$ . При обычных условиях протекает первая стадия гидролиза.



С разбавлением раствора, согласно принципу Ле-Шателье, происходит усиление гидролиза и вторая стадия гидролиза протекает с образованием осадка  $\text{SbOCl}$



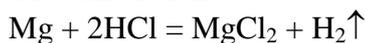
Поэтому при приготовлении раствора соли сурьмы для подавления гидролиза добавляют кислоту, которая смещает равновесие реакции гидролиза в сторону его подавления.

Усилению гидролиза способствует добавление веществ, которые взаимодействуют с продуктами гидролиза.

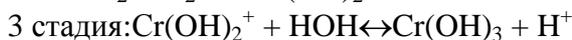
Например, соль  $\text{CrCl}_3$  образована слабым основанием  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и сильной кислотой. Гидролиз этой соли протекает по катиону при обычных условиях по первой стадии:



Усилению гидролиза, согласно принципу Ле-Шателье, способствует добавление веществ, которые взаимодействуют с продуктами гидролиза – ионами  $\text{H}^+$ . Так, при добавлении  $\text{Mg}$  к раствору соли  $\text{CrCl}_3$  происходит взаимодействие металла с кислотой



При этом концентрация  $\text{H}^+$  уменьшается и равновесие реакции гидролиза смещается в сторону образования продуктов гидролиза, что создает условия для протекания последующих стадий гидролиза:



#### 5.4. Произведение растворимости

Большинство веществ обладают малой растворимостью в воде и других растворителях. В насыщенном растворе малорастворимого электролита устанавливается гетерогенное равновесие между твердой фазой и ионами, образующимися при частичном растворении осадка.

Так, в насыщенном растворе электролита  $\text{A}_n\text{B}_m$ , находящегося в равновесии с его твердой фазой, будет протекать следующий обратимый процесс:

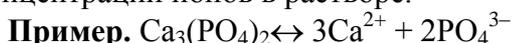


Этот процесс протекает на поверхности осадка. Состояние этого равновесия по закону действующих масс количественно характеризуется константой, называемой **произведением растворимости (ПР)**:

$$\text{ПР} (\text{A}_n\text{B}_m) = [\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n-}]^m$$

В насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение молярных концентраций ионов, возведенных в степени, равны их стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при данной температуре и называется **произведением растворимости**.

ПР зависит от природы растворителя и растворенного вещества, от температуры и не зависит от концентрации ионов в растворе.



$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Произведение растворимости и растворимость вещества являются характеристиками малорастворимого вещества, между этими величинами существует тесная связь.

Растворимость ( $S$ ) – это максимально возможная концентрация вещества в растворе, выражается в г/л, г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

Молярная растворимость  $S$  совпадает с молярной концентрацией насыщенного раствора, выражается в моль/л и связана с ПР:

$$\text{ПР}(\text{A}_n\text{B}_m) = [\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n-}]^m = (nS)^n \cdot (mS)^m.$$

Для двухионных электролитов, например  $\text{AgCl}$  ( $n=1, m=1$ ):

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S^2(\text{AgCl})$$

Для трехионных электролитов, например  $\text{CaF}_2$  ( $n=1, m=2$ ):

$$\text{ПР}(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3.$$

Следовательно, произведение растворимости и растворимость – взаимосвязанные величины, поэтому по известной растворимости вещества можно найти значение произведения растворимости и наоборот.

#### **Вычисление произведения растворимости малорастворимого электролита**

При расчете произведения растворимости необходимо перевести в молярную растворимость (моль/л) растворимость, выраженную в г/л или г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

Для перехода растворимости, выраженной в г/100 г H<sub>2</sub>O, к молярной концентрации можно принять объем насыщенного раствора ≈ 100 мл, учитывая малую растворимость электролита в H<sub>2</sub>O.

**Пример.** Растворимость Mg(OH)<sub>2</sub> при 18°C равна 0,012 г/л. Вычислите ПР(Mg(OH)<sub>2</sub>).

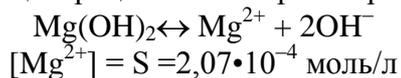
Молярная масса Mg(OH)<sub>2</sub>: M(Mg(OH)<sub>2</sub>) = 58 г/моль. Рассчитаем молярную растворимость Mg(OH)<sub>2</sub>

$$S(\text{Mg}(\text{OH})_2) = L : M(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 0,012 : 58 = 2,07 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Молярная растворимость совпадает с молярной концентрацией соли в растворе:

$$C(\text{Mg}(\text{OH})_2) = S(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 2,07 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Найдем равновесные молярные концентрации ионов в растворе:



$$[\text{Mg}^{2+}] = S = 2,07 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$[\text{OH}^-] = 2S = 2,07 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 4,14 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Тогда ПР(Mg(OH)<sub>2</sub>) = [Mg<sup>2+</sup>][OH<sup>-</sup>]<sup>2</sup>;

$$\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 2,07 \cdot 10^{-4} \cdot (4,14 \cdot 10^{-4})^2 = 3,5 \cdot 10^{-11}$$

### **Вычисление концентрации ионов и растворимости малорастворимого электролита в его насыщенном растворе**

**Пример.** Произведение растворимости PbJ<sub>2</sub> при 18°C равно 1,4 · 10<sup>-8</sup>. Рассчитайте концентрации ионов Pb<sup>2+</sup> и J<sup>-</sup> и молярную растворимость



$$\text{ПР}(\text{PbJ}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{J}^-]^2$$

Обозначим молярную растворимость соли – S моль/л. Тогда концентрации ионов равны:

$$[\text{Pb}^{2+}] = S \quad [\text{J}^-] = 2S$$

Следовательно

$$\text{ПР}(\text{PbJ}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{J}^-]^2$$

$$\text{ПР}(\text{PbJ}_2) = S(2S)^2 = 4S^3$$

$$1,4 \cdot 10^{-8} = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{1,4 \cdot 10^{-8}}{4}}; S = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Молярная растворимость соли равна 1,5 · 10<sup>-3</sup> моль/л.

Концентрации ионов равны:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$[\text{J}^-] = 2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Чтобы от молярной растворимости перейти к растворимости в г/л, необходимо молярную растворимость умножить на молярную массу вещества.

$$L = S \cdot M(\text{PbJ}_2) = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 461 = 0,692 \text{ г/л.}$$

### **Условия образования осадков**

При проведении реакций в растворе, в результате которых возможно образование осадка, необходимо соблюдать определенные требования к выбору концентраций реагентов.

Условие образования осадка: произведение молярных концентраций ионов, возведенных в степень стехиометрических коэффициентов (ПК), должно быть больше величины произведения растворимости (ПР):

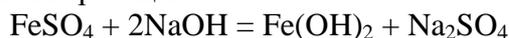


$$\text{ПК}(\text{A}_n\text{B}_m) = (\text{CA}^{+m})^n \cdot (\text{CB}^{-n})^m > \text{ПР}(\text{A}_n\text{B}_m)$$

Если ПК(A<sub>n</sub>B<sub>m</sub>) < ПР(A<sub>n</sub>B<sub>m</sub>), то осадок не образуется. Следовательно, зная концентрации ионов малорастворимого электролита в растворе, можно ориентировочно оценить, выпадет ли в данном случае осадок.

**Пример.** Произведение растворимости Fe(OH)<sub>2</sub> при 25°C равно 1,65 · 10<sup>-15</sup>. Выпадет ли осадок при смешивании 4 мл 0,04н. FeSO<sub>4</sub> и 6 мл 0,01М NaOH?

**Решение.** Молекулярное уравнение реакции



Ионно-молекулярное уравнение реакции



Для определения условия образования осадка необходимо рассчитать ПК

$$PK(Fe(OH)_2) = [Fe^{2+}][OH^-]^2$$

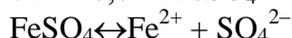
Для нахождения ПК нужно найти концентрации  $Fe^{2+}$  и  $OH^-$  после смешивания растворов заданной концентрации. Определяем исходные концентрации ионов до сливания растворов:



0,01 моль/л                      0,01 моль/л

Для определения концентрации ионов  $Fe^{2+}$  нужно перевести нормальную концентрацию  $FeSO_4$  в молярную.

$$f_{эк}(FeSO_4) = 1/2 \quad 0,04н FeSO_4 = 0,02M FeSO_4$$



0,02 моль/л    0,02 моль/л

Определяем концентрацию ионов после смешивания растворов.

Объем раствора после смешивания 4 мл  $FeSO_4$  и 6 мл  $NaOH$  стал 10 мл.

Концентрация ионов после смешивания растворов

$$[Fe^{2+}] = \frac{4 \cdot 0,02}{10} = 0,008 \text{ моль/л}$$

$$[OH^-] = \frac{6 \cdot 0,01}{10} = 0,006 \text{ моль/л}$$

Находим произведение концентраций

$$PK(Fe(OH)_2) = [Fe^{2+}][OH^-]^2$$

$$PK(Fe(OH)_2) = 0,008 \cdot 0,006^2 = 2,88 \cdot 10^{-7}$$

Сравниваем ПК с ПР (приложение, табл.3)

$$2,88 \cdot 10^{-7} > 1,65 \cdot 10^{-15}$$

Следовательно при сливании 4 мл 0,004н. раствора  $FeSO_4$  и 6 мл 0,01М раствора  $NaOH$  образуется осадок  $Fe(OH)_2$ .

Исходные данные и результаты расчета заносим в таблицу.

Ионы	Концентрация, моль/л		ПК = $[Fe^{2+}][OH^-]^2$
	до сливания растворов	после сливания растворов	
$[Fe^{2+}]$	0,02	$\frac{4 \cdot 0,02}{10} = 0,008$	ПК = $0,008 \cdot 0,006^2 = 2,88 \cdot 10^{-7}$
$[OH^-]^2$	0,01	$\frac{6 \cdot 0,01}{10} = 0,006$	
			$2,88 \cdot 10^{-7} > 1,65 \cdot 10^{-15}$

## 6. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ. СТРОЕНИЕ АТОМА

С точки зрения квантовой механики состояние электрона в атоме можно представить в виде электронного облака определенной формы, которое называют **атомной орбиталью** (АО). Размеры, форма и расположение АО в пространстве вокруг ядра атома определяются четырьмя квантовыми числами.

**Главное квантовое число (n)** определяет энергию электрона – его энергетический уровень. Оно принимает значения  $n=1, 2, 3, 4, \dots$ . Чем больше n, тем выше энергия электрона, тем дальше находится он от ядра атома.

**Орбитальное квантовое число (l)** определяет форму атомной орбитали.

Энергетический уровень расщеплен на подуровни, поэтому орбитальное квантовое число характеризует данный подуровень. Орбитальные квантовые числа принимают значения от 0 до (n-1). Обычно подуровни обозначаются буквами.

Орбитальное квантовое число (l) 0123

Энергетический подуровень s p d f

**Магнитное квантовое число (m)** характеризует ориентацию орбитали в пространстве. Оно принимает значения от  $-l \dots 0 \dots +l$ . Например, если  $l=2$ , то m имеет значение -2, -1, 0 +1, +2 – пять вариантов ориентации. Условно АО обозначают в виде клеточек  $\square$ .

Для s-подуровня имеется одна АО  $\square$

для p-подуровня – три АО  $\square \square \square$ ;

для d-подуровня – пять АО  $\square \square \square \square \square$ ;

для f-подуровня – семь АО  $\square \square \square \square \square \square \square$ .

**Спиновое квантовое число ( $m_s$ )** характеризует вращение электрона вокруг собственной оси. Спиновое квантовое число имеет только два значения:

+1/2 – вращение по часовой стрелке;

-1/2 – вращение против часовой стрелки.

Графически электрон обозначают вертикальной стрелкой. Электроны с разными спинами – противоположно направленными стрелками  $\uparrow\downarrow$ .

Распределение электронов по атомным орбиталям происходит в соответствии с определенными закономерностями.

**Принцип наименьшей энергии:** электроны заполняют орбитали в порядке повышения уровня энергии орбиталей:

$$E_s < E_p < E_d < E_f$$

Первыми заполняются орбитали с минимальными уровнями энергии.

**Принцип Паули:** в атоме не может быть двух электронов, для которых одинаковы значения всех четырех квантовых чисел. На одной АО может находиться не более двух  $\bar{e}$  с противоположными спинами  $\uparrow\downarrow$ .

**Правило Хунда:**  $\bar{e}$  располагаются в атоме так, чтобы суммарный спин был максимальным, т.е. при заполнении орбиталей  $\bar{e}$  располагаются по одному, затем орбитали заполняются вторыми  $\bar{e}$  с противоположными спинами.

**Правило Клечковского:** заполнение подуровней происходит в порядке возрастания суммы квантовых чисел ( $n + l$ ), а при равной сумме ( $n + l$ ) в порядке возрастания числа  $n$ .

1s → 2s → 2p → 3s → 3p → 4s → 3d → 4p → 5s → 4d → 5p → 6s → 4f → 5d →  
→ 6p → 7s → 5f → 6d...

### **Периодическая система химических элементов**

#### **Д.И. Менделеева**

Строение периодической системы элементов строго соответствует строению атомов химических элементов. Основные закономерности:

1. **Порядковый номер** элемента равен заряду ядра атома и общему числу  $\bar{e}$  в атоме.

2. **Номер периода** определяет число энергетических уровней в атоме элемента данного периода, на которых имеются  $\bar{e}$ .

3. **Номер группы** определяет максимально возможное число валентных  $\bar{e}$ . Каждая группа подразделяется на две подгруппы – *главную* и *побочную*. Если элемент принадлежит к главной подгруппе, то число  $\bar{e}$  на внешнем уровне равно номеру группы. Если элемент принадлежит к побочной подгруппе, то число  $\bar{e}$  на внешнем уровне, как правило, равно 2. У некоторых элементов происходит провал  $\bar{e}$  с внешнего на предвнешний уровень – Cr, Cu, Ag, Au, Pt и др., т.е. на внешнем уровне находится 1  $\bar{e}$ , а другой переходит на предвнешний уровень.

4. **Электронное семейство.** Все элементы периодической системы принадлежат к четырем электронным семействам s, p, d, f. Это определяется тем, какой подуровень элемента заполняется электронами последним. Любой период начинается с заполнения s-подуровня, поэтому первые два элемента принадлежат к s-семейству. Последние шесть элементов каждого периода принадлежат к р-семейству. В побочных подгруппах находятся d и f-элементы.

Зная порядковый номер элемента, можно написать электронную формулу атома – распределение всех имеющихся в атоме  $\bar{e}$  по энергетическим уровням и орбиталям. Кроме электронной формулы составляют электронно-графические формулы.

**Пример 1.** Составить электронную формулу элемента №51. Для электронов внешнего уровня написать электронно-графическую формулу.

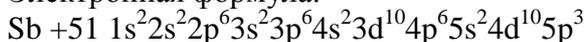
**Решение.** По таблице периодической системы Д.И. Менделеева находим элемент №51 – это сурьма. Атом имеет заряд ядра +51 и на его энергетических уровнях находится 51 электрон.

Период 5, следовательно  $\bar{e}$  распределены на пяти энергетических уровнях.

Группа V, значит максимально возможное число валентных  $\bar{e}$  равно пяти.

Подгруппа главная, следовательно валентные  $\bar{e}$  находятся на внешнем уровне, и сурьма принадлежит к р-семейству.

Электронная формула:



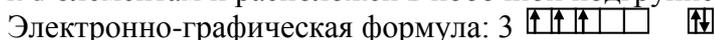
Электронно-графическая формула:



sp

**Пример 2.** Строение внешнего и предвнешнего энергетических уровней выражается формулой  $3d^3 4s^2$ . Какой это элемент? Написать электронно-графическую формулу для этого состояния.

**Решение.** Главное квантовое число  $n=4$ , это значит, что элемент находится в четвертом периоде. На внешнем и предвнешнем энергетических уровнях находится 5 валентных  $\bar{e}$ , это значит, что элемент находится в пятой группе. Так как у элемента идет заполнение d-подуровня, значит он относится к d-элементам и расположен в побочной подгруппе. Искомый элемент – ванадий.



ds

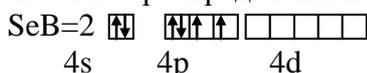
### *Взаимосвязь электронного строения атома со свойствами простых и сложных веществ.*

#### *Комплементарность*

**Валентность элемента.** По квантово-механическим представлениям валентность элемента определяется числом неспаренных электронов в атоме элемента.

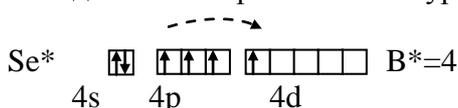
Валентные электроны могут принимать участие в образовании химических связей: для s- и p-элементов валентными являются электроны внешнего энергетического уровня, для d-семейства – электроны внешнего и предвнешнего энергетических уровней.

Например, валентными электронами в атоме селена считаются  $\dots 4s^2 4p^4$ . В нормальном состоянии атома эти  $\bar{e}$  распределены по соответствующим орбиталям следующим образом:

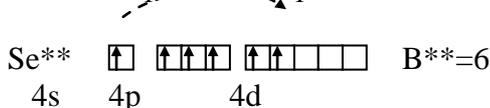


По этой схеме неспаренных электронов два, следовательно, валентность селена в нормальном состоянии атома равна двум.

Если атому сообщить некоторое количество энергии, то атом перейдет в так называемое возбужденное состояние за счет перехода одного или нескольких из спаренных электронов в свободные орбитали данного энергетического уровня. Например,

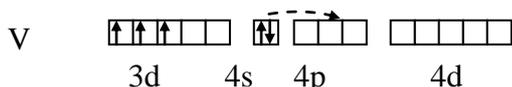


В этом энергетическом состоянии ( $\dots 4s^2 4p^3 4d^1$ ) неспаренных электронов четыре, следовательно, валентность равна четырем.



В данном энергетическом состоянии ( $\dots 4s^1 4p^3 4d^2$ ) шесть неспаренных  $\bar{e}$ , следовательно, валентность селена равна шести.

Для элементов побочных подгрупп валентность атомов в нормальном состоянии равна нулю, т.к. внешние спаренные s-электроны как бы блокируют неспаренные d-электроны. Например, в атоме ванадия валентными  $\bar{e}$  считаются  $\dots 3d^3 4s^2$ . В нормальном состоянии:

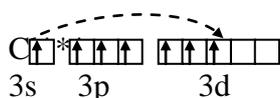
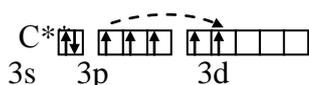
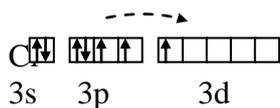
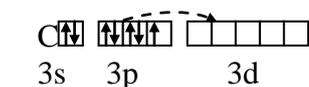


Для элементов побочных подгрупп можно определить только максимальную валентность в возбужденном состоянии атома.

**Степень окисления элемента.** Степень окисления элемента часто совпадает по абсолютному значению с валентностью этого элемента в определенном энергетическом состоянии. Для элемента,

имеющего переменную валентность, характерны и переменные степени окисления. Например, для хлора.

Внешний энергетический уровень атома хлора



**Металлические свойства** проявляют элементы, на высшем энергетическом уровне которых число  $\bar{e}$  меньше номера внешнего энергетического уровня. Это все d- и f-элементы, s-элементы (кроме водорода и гелия), некоторые p-элементы.

**Неметаллические свойства** проявляют элементы, у атомов которых на внешнем энергетическом уровне число  $\bar{e}$  больше номера этого уровня.

Если число  $\bar{e}$  внешнего энергетического уровня совпадает с номером уровня, то свойства элемента промежуточные между свойствами металлов и неметаллов.

**Свойства оксидов и гидроксидов.** Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов зависят от степени окисления элементов.

Оксиды металлов в низших степенях окисления (+1, +2) имеют основной характер. В качестве гидроксидов им соответствуют основания:

Основный оксид	Гидроксид-основание
$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{NaOH}$
$\text{MgO}$	$\text{Mg(OH)}_2$
$\text{MnO}$	$\text{Mn(OH)}_2$

Оксиды неметаллов и металлов со степенью окисления больше +4 имеют кислотный характер. В качестве гидроксидов кислотным оксидам соответствуют кислоты:

Кислотный оксид	Гидроксид-кислота
$\text{SO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{N}_2\text{O}_5$	$\text{HNO}_3$
$\text{Cl}_2\text{O}_7$	$\text{HClO}_4$
$\text{CrO}_3$	$\text{H}_2\text{CrO}_4$
$\text{Mn}_2\text{O}_7$	$\text{HMnO}_4$

Оксиды металлов в степени окисления +3, +4 проявляют, как правило, амфотерные свойства. Амфотерными свойствами обладают также оксиды некоторых металлов в степени окисления +2:  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{CuO}$ . В качестве гидроксидов амфотерным оксидам соответствуют и кислоты, и основания одновременно.

Кислота	Амфотерный оксид
Основание	
$\text{H}_2\text{ZnO}_2$	$\text{Zn(OH)}_2$
$\text{HAlO}_2$	$\text{Al(OH)}_3$
$\text{H}_2\text{SnO}_3$	
$\text{SnO}_2$	
$\text{Sn(OH)}_4$	

**Пример 1.** Порядковый номер элемента равен 30. Укажите положение элемента в периодической системе: период, группу, подгруппу. Составьте электронную формулу атома элемента. Укажите электронное семейство, металл или неметалл. Составьте электронно-графическую формулу для ва-



Молекулярные соединения, образующие сложные ионы, способные к существованию как в растворе, так и в кристалле, называются **комплексными**.

Координационная теория строения комплексных соединений была разработана в 1893 году швейцарским химиком Альфредом Вернером:

- центральное место в комплексном соединении занимает **комплексообразователь** – обычно положительно заряженный ион;
- вокруг комплексообразователя координированы противоположно заряженные ионы или нейтральные молекулы, называемые **лигандами**;
- комплексообразователь вместе с лигандами образуют **внутреннюю координационную сферу** комплексного соединения, при записи комплексного соединения внутреннюю сферу заключают в квадратные скобки. Внутренняя сфера может иметь положительный, отрицательный или нулевой заряд;
- **внешняя сфера** комплексного соединения образована ионами, имеющими противоположный знак заряда внутренней сферы;
- число связей комплексообразователя с лигандами определяется **координационным числом**.

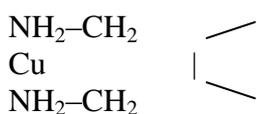
Примеры строения комплексных соединений

Комплексное соединение	Комплексообразователь	Координационное число	Лиганды	Внутренняя сфера
$\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$	$\text{Be}^{+2}$	4	$\text{OH}^-$	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$	$\text{Cu}^{+2}$	4	$\text{NH}_3$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	$\text{Co}^{3+}$	6	$\text{NH}_3, \text{Cl}^-$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

Число связей лиганда с комплексообразователем определяет дентатность лиганда.

Монодентатные лиганды связаны с комплексообразователем одной связью, например:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_3$ . Бидентатные лиганды связаны с комплексообразователем двумя связями, например:  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др.; тридентатные – тремя связями, например:  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  и др.

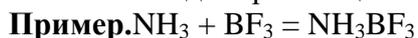
Полидентатные лиганды, строение которых позволяет осуществить одновременно несколько связей с одним и тем же центральным атомом и замыкающие одно или несколько колец, называют *циклическими* или *хелатными*. Комплексы, содержащие хелатные циклы, называют *хелатными*, например:



Типичными комплексообразователями являются d-элементы середины больших периодов периодической системы элементов Д.И.Менделеева. Катионы этих элементов, имея законченные 18-электронные слои или переходные от 8 к 18, образуют комплексные ионы, например:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cd}^+$ ,  $\text{Zn}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ .

Комплексообразователи имеют различные координационные числа. Большинство комплексов переходных металлов имеют координационные числа, равные 4 и 6. Координационное число для данного комплексообразователя может изменяться в зависимости от условий. Величина координационного числа определяет пространственную структуру комплексных соединений.

Образование комплексных соединений происходит за счет электронной пары одного из соединяющихся атомов. Если одна из двух молекул имеет атом со свободными орбиталями, а другая – с парой неподеленных электронов, то между ними происходит донорно-акцепторное взаимодействие. Атом, поставляющий на связь свою неподеленную пару, называется **донором**. Второй атом представляет вакантную орбиталь, принимая эту неподеленную пару. Он называется **акцептором**. Химическая связь от донора к акцептору обозначается стрелкой  $\rightarrow$ .



У атома азота в молекуле аммиака имеется неподеленная пара электронов, а у атома бора в молекуле трифторида бора – вакантная орбиталь.

При взаимодействии по донорно-акцепторному механизму атом азота отдает на связь пару электронов, а атом бора - вакантную орбиталь.

HFHF

| |

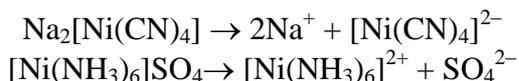
H - N : + B - F → H - N → B - F

| |

HF

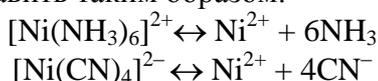
### Устойчивость комплексных соединений

Ионы, находящиеся во внешней сфере комплексных соединений, связаны с комплексным ионом в основном силами электростатического взаимодействия. Комплексное соединение при электролитической диссоциации образуют комплексные ионы и ионы внешней сферы как сильные электролиты, например:



Комплексные соединения могут быть неэлектролитами. Например,  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  – неэлектролит, так как содержит только внутреннюю сферу.

Комплексные ионы подвергаются диссоциации как слабые электролиты. Упрощенно диссоциацию внутренней сферы можно представить таким образом:



Применяя закон действующих масс к обратимым процессам диссоциации комплексных ионов, получим выражения константы нестойкости комплексов:

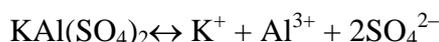
$$\begin{aligned} K_n &= \frac{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^6}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} = 1,12 \cdot 10^{-8} \\ K_n &= \frac{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}} = 1,8 \cdot 10^{-14} \end{aligned}$$

Константа нестойкости комплексного иона характеризует прочность (устойчивость) внутренней сферы комплексного иона. Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплексный ион.

Комплекс  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  прочнее, чем  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , так как  $1,8 \cdot 10^{-14} < 1,12 \cdot 10^{-8}$ .

К комплексным соединениям близко примыкают двойные соли, т.е. соединения с малоустойчивой внутренней сферой. Например,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ .

Двойные соли в отличие от комплексных соединений диссоциируют на все составляющие их ионы:



**Пример.** Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения получения комплексных соединений, полученных при взаимодействии раствора  $\text{ZnSO}_4$  с избытком растворов  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NaCN}$ .

**Решение.** Определяем комплексообразователь и его степень окисления:  $\text{Zn}^{2+}$ .

Лиганды:  $\text{CN}^-$  и  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ).

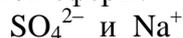
Координационное число  $\text{Zn}^{2+}$  равно четырем.

Составляем внутреннюю координационную сферу и определяем ее заряд, который равен алгебраической сумме зарядов, образующих его простых ионов (нейтральные молекулы  $\text{NH}_3$  не влияют на заряд). Внутреннюю сферу заключаем в квадратные скобки:

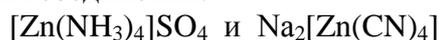
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  - комплексный катион;

$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  - комплексный анион.

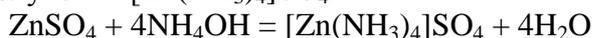
Определяем ионы внешней координационной сферы:



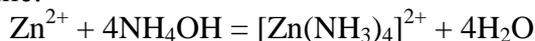
Составляем формулы комплексных соединений:



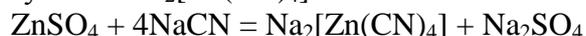
Молекулярное уравнение получения  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ :



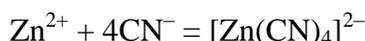
Ионно-молекулярное уравнение:



Молекулярное уравнение получения  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ :



Ионно-молекулярное уравнение:



**Пример.** Определите заряд комплексного иона, координационное число и степень окисления комплексообразователя в соединениях:



**Решение.** Заряд комплексного иона равен заряду внешней сферы, но противоположен ему по знаку. Координационное число равно числу лигандов, координированных вокруг комплексообразователя. Степень окисления комплексообразователя определяется из того, что алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов и молекул в соединении равна нулю. Заряды нейтральных молекул равны нулю.

Комплексное соединение	Заряд комплексного иона	Координационное число	Степень окисления комплексообразователя
$\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$	$[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$	4	$\text{Sn}^{+2}$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$	6	$\text{Cr}^{+3}$

## 8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

**Окислительно-восстановительные реакции** – это реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов в молекулах реагирующих веществ в результате перехода электронов от одних атомов к другим.

Под **степенью окисления** понимают условный заряд атома в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что соединение состоит из ионов. Степень окисления атомов определяют, пользуясь следующими правилами:

1. Степень окисления в простом веществе (например,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{S}$  и др.) равна нулю
2. Степень окисления кислорода в соединениях равна  $-2$ , за исключением пероксидов (например,  $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$ ) и и фторида кислорода  $\text{O}^{+2}\text{F}_2$ .
3. Степень окисления водорода в соединениях равна  $+1$ , за исключением гидридов (например,  $\text{NaH}^{-1}$ ,  $\text{CaH}_2^{-1}$ ).
4. Степень окисления фтора в соединениях равна  $-1$ .
5. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона.

Руководствуясь этими правилами, можно рассчитать степень окисления любого атома. Например,

$$+1 \times -2$$

$\text{HNO}_3$  Степень окисления азота  $x=+5$

$$+1 \ 2x \ -2$$

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  Степень окисления хрома  $x=+6$

Характерные степени окисления атомов элементов главных и побочных подгрупп периодической системы приведены в табл.1 и 2.

Таблица 1

Характерные степени окисления атомов элементов главных подгрупп

Степень окисления	Номер группы						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Положительная	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7,+5
Отрицательная				+2	+3	+4	+3,+1
				-4	-3	-2	-1

Таблица 2

Характерные степени окисления атомов элементов побочных подгрупп

Номер подгруппы
-----------------

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Cu <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	+3	+4	+5	Cr <sup>+6</sup>	Mn <sup>+7</sup>	Fe <sup>+3</sup>
Cu <sup>+1</sup>	Cd <sup>+2</sup>				Cr <sup>+3</sup>	Mn <sup>+6</sup>	Fe <sup>+2</sup>
Ag <sup>+1</sup>	Hg <sup>+2,-</sup>				Cr <sup>+2</sup>	Mn <sup>+4</sup>	Fe <sup>+6</sup>
Au <sup>+3</sup>	Hg <sup>+1</sup>				(неуст.)	Mn <sup>+2</sup>	(неуст.)
Au <sup>+1</sup>							Co <sup>+3</sup>
							Co <sup>+2</sup>
							Ni <sup>+3</sup>
							Ni <sup>+2</sup>

В окислительно-восстановительных реакциях одновременно протекают два процесса: окисление и восстановление.

**Окисление** – это процесс отдачи электронов, приводящий к повышению степени окисления атома.

**Восстановление** – это процесс присоединения электронов, приводящий к понижению степени окисления атома.

Вещество, которое отдает электроны, называется **восстановителем**, а вещество, принимающее электроны – **окислителем**.

К типичным окислителям относятся:

- неметаллы: O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, J<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, S и др.;

- металлы и неметаллы в высшей степени окисления: Cr<sup>+6</sup>, Mn<sup>+7</sup>, Sn<sup>+4</sup>, Fe<sup>+3</sup>, N<sup>+5</sup>, S<sup>+6</sup>, Cl<sup>+7</sup> и др.

К типичным восстановителям относятся:

- металлы: Mg, Al, Zn и др.;

- неметаллы: H<sub>2</sub>, C;

- металлы и неметаллы в низшей степени окисления: Fe<sup>+2</sup>, Sn<sup>+2</sup>, Mn<sup>+2</sup>, S<sup>-2</sup>, Cl<sup>-1</sup>, J<sup>-1</sup> и др.

Вещества, в состав которых входит элемент в промежуточной степени окисления, проявляют окислительно-восстановительную двойственность: по отношению к окислителям они являются восстановителями, а по отношению к восстановителям – окислителями. Например, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>+4</sup>, NaNO<sub>2</sub><sup>+3</sup> и др.

Процессы перехода электронов в окислительно-восстановительных реакциях выражаются электронными уравнениями. При этом должно выполняться условие электронного баланса: *число электронов, принятых окислителем, равно числу электронов, отданных восстановителем.*

### Порядок составления уравнений окислительно-восстановительных реакций

1. Записать в левую часть уравнения формулы исходных веществ.

2. Пользуясь табл.1 и 2, определить атомы, которые способны изменять степень окисления.

3. Определить среди исходных веществ:

- среду (кислая среда – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>; щелочная среда – NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH; нейтральная среда – H<sub>2</sub>O);

- окислитель;

- восстановитель.

4. Определить новые степени окисления атомов, пользуясь табл.1 и 2:

- изменение степени окисления происходит обычно до ближайшей или наиболее устойчивой степени окисления;

- атомы в отрицательной степени окисления обычно повышают ее до нулевой.

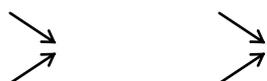
Например: S<sup>-2</sup> - 2e<sup>-</sup> → S<sup>0</sup>

2J<sup>-1</sup> - 2e<sup>-</sup> → J<sub>2</sub><sup>0</sup>

- атомы марганца изменяют степень окисления в зависимости от среды: в кислой среде – до +2 или +7, в щелочной – до +6, в нейтральной – до +4;

- если в реакции меняют степень окисления атомы одного и того же элемента, находящиеся в двух разных степенях окисления, то в ходе реакции они перейдут в одинаковую (промежуточную) степень окисления.

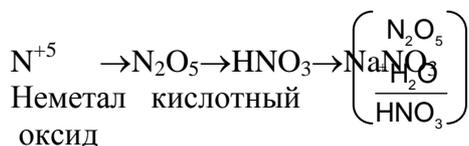
Например: S<sup>+4</sup>Mn<sup>+2</sup>  
S<sup>0</sup>Mn<sup>+4</sup>Mn<sup>+7</sup>





амфотерный

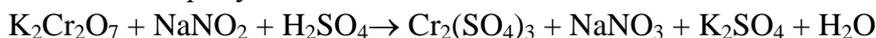
НCrO<sub>2</sub>оксид



Na<sup>+</sup>

Если атом элемента N<sup>+</sup>, входящий в состав кислотного остатка (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), изменив степень окисления, оказался в составе нового кислотного остатка (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), то в формуле продукта сохранится катион (Na<sup>+</sup>).

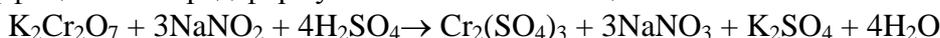
Запишем уравнение со всеми продуктами:



Расставим основные коэффициенты перед окислителем K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и его продуктом Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – 1, перед восстановителем NaNO<sub>2</sub> и его продуктом NaNO<sub>3</sub> – 3.



Расставим коэффициенты перед формулами остальных веществ:



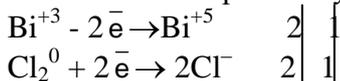
Проверка: 29 «О» = 29 «О».

**Пример 2.** Составить уравнение реакции

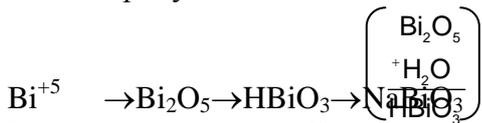


**Решение.** Элементами, меняющими степень окисления, являются висмут и хлор. Реакция протекает в щелочной среде (NaOH). Висмут находится в пятой группе периодической таблицы в главной подгруппе: характерными степенями окисления являются +3 и +5. В этой реакции висмут – восстановитель и повышает степень окисления от +3 до +5. Хлор – окислитель и понижает степень окисления от 0 до –1.

Составим электронные уравнения:



Вывод продуктов:



NaOH

Металл кислотный оксид NaOH



Запишем уравнение со всеми продуктами:



Расставим коэффициенты:



Проверка: 15 «О» = 15 «О».

## 9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

### 9.1. Электродный потенциал.

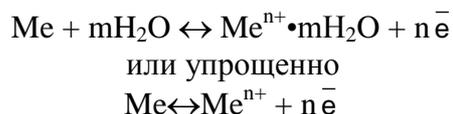
#### Ряд напряжений.

#### Гальванический элемент

Простейшая модель строения металла следующая: в узлах кристаллической решетки находятся положительные ионы металла, которые прочно связаны подвижными электронами. При погружении металлической пластины в водный раствор соли этого же металла положительные ионы, находящиеся на поверхности металла, гидратируются и переходят в раствор. В результате этого перехода в кристаллической решетке металла оказывается избыток электронов и пластина приобретает отрицательный заряд. Между отрицательно заряженной пластиной и положительными ионами в растворе возникает электростатическое притяжение, в результате которого раствор у поверхности пластины приобретает положительный заряд. Одновременно развивается противоположный процесс: ионы ме-

талла из раствора принимают электроны с поверхности пластины и образуют атомы металла, которые становятся частью кристаллической решетки.

Через промежуток времени между металлической пластиной и раствором устанавливается состояние равновесия, при котором скорость перехода ионов из металла в раствор равна скорости разряжения ионов из раствора на поверхности металла:



Таким образом, при контакте металла с раствором его соли поверхности этих фаз приобретают противоположные заряды – образуется двойной электрический слой и возникает разность потенциалов.

Система, состоящая из металлического проводника и раствора электролита, в который погружен проводник, называется **электродом**, а разность потенциалов на границе металл-электролит – **электродным потенциалом**  $\left( \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} \right)$ .

Электродный потенциал зависит от следующих основных факторов:

- природы металла;
- концентрации ионов металла в растворе;
- температуры.

Зависимость величины потенциала от указанных факторов выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}^{n+}}, \quad (1)$$

где  $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$  – стандартный электродный потенциал, В;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль•К);

T – абсолютная температура, К;

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль;

n – число электронов, участвующих в электродном процессе;

$C_{\text{Me}^{n+}}$  – молярная концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Если в уравнение (1) подставить значения постоянных R и F, стандартную температуру 298 К и перейти от натурального к десятичному логарифму, получим:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}. \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что стандартный потенциал  $\varphi^0$  – это потенциал электрода при стандартных условиях: T=298 К;  $C_{\text{Me}^{n+}}=1$  моль/л.

Измерить абсолютную величину электродного потенциала невозможно, поэтому потенциалы металлов выражают по отношению к стандартному водородному электроду (СВЭ), потенциал которого условно принимается равным нулю:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0.$$

По отношению к потенциалу стандартного водородного электрода потенциалы различных металлов располагаются в ряд стандартных электродных потенциалов или ряд напряжений (приложение, табл.5).

Чем более отрицательное значение имеет потенциал металла, тем более сильной восстановительной способностью он обладает. И наоборот, чем более положителен потенциал электрода, тем большей окислительной способностью обладают его ионы.

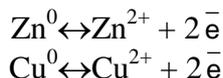
Металлы, стоящие в ряду напряжений левее, вытесняют правее стоящие из растворов их солей.

Металлы, расположенные в ряду напряжений до водорода, вытесняют его из некоторых кислот.

Процессы, протекающие на границе металл-раствор, лежат в основе работы гальванического элемента – устройства для превращения энергии химической окислительно-восстановительной реакции в электрическую.

Гальванический элемент представляет собой электрохимическую систему, состоящую из двух металлических пластин, погруженных в растворы солей собственных ионов. Растворы соединяются солевым мостиком – стеклянной трубкой, заполненной электролитом KCl. Солевой мостик препятствует смешиванию растворов и проводит электрический ток.

Рассмотрим гальванический элемент Даниэля-Якоби, состоящий из медной и цинковой пластин, погруженных в растворы солей  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$ , соответственно. Пока цепь разомкнута, на каждой из пластин устанавливается равновесие:



Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, чем потенциал медного электрода, поэтому при замыкании внешней цепи, т.е. при соединении электродов металлическим проводником, избыточные электроны будут перемещаться с цинкового электрода на медный. В результате перехода электронов равновесие на цинковой пластине сместится вправо и в раствор перейдут новые количества ионов цинка. В то же время равновесие на медной пластине сместится влево и на поверхности пластины произойдет разряд ионов меди.

Таким образом, при замыкании цепи возникают самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде и осаждение меди на медном электроде.

Движение анионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) через солевой мостик замыкает электрическую цепь гальванического элемента.

В гальваническом элементе электрод, на котором идут процессы окисления, называют **анодом**, ему присваивают отрицательный заряд (-). Электрод, на поверхности которого идут процессы восстановления катионов металла из раствора, называют **катодом** и ему присваивают положительный заряд (+).

Гальванический элемент принято изображать в виде схемы:



анод                      катод



Суммарная



Главной характеристикой гальванического элемента является электродвижущая сила (э.д.с.)  $E$ , равная разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}$$

Если э.д.с. измеряют при стандартных условиях, то ее рассчитывают по стандартным электродным потенциалам. Так, для гальванического элемента Даниэля-Якоби

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$$

Если условия отличны от стандартных, то величины электродных потенциалов рассчитывают по уравнениям Нернста.

Гальванический элемент из двух электродов, изготовленных из одного металла, но погруженных в растворы солей этого металла с различной концентрацией называют концентрационным.

Анодом в таком элементе будет пластина в растворе с меньшей концентрацией ( $C_1$ ), катодом – пластина в растворе с более высокой концентрацией ( $C_2$ ). Электродвижущую силу такого элемента рассчитывают по формуле:

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \left( \frac{C_2}{C_1} \right).$$

Таким образом, концентрация первого раствора  $C_1$  будет постепенно увеличиваться, а второго раствора  $C_2$  – уменьшаться. Через некоторое время концентрации  $C_1$  и  $C_2$  станут одинаковыми, а э.д.с. – равной нулю.

**Пример 1.** Определите электродный потенциал цинка, опущенного в раствор его соли с концентрацией ионов  $\text{Zn}^{2+}$  0,001 моль/л.

**Решение.** Зависимость электродного потенциала металла от концентрации его ионов выражается уравнением Нернста

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}$$

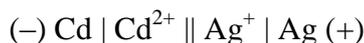
Стандартный потенциал цинка равен  $-0,76$  В. Отсюда

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,76 - 0,02953 = -0,85 \text{ В.}$$

Ответ:  $-0,85$  В.

**Пример 2.** Составьте схему, анодный и катодный процессы и вычислите э.д.с. гальванического элемента, образованного серебряной и кадмиевой пластинами, погруженными в растворы с концентрацией ионов  $C_{\text{Ag}^+} = 0,1$  моль/л и  $C_{\text{Cd}^{2+}} = 0,005$  моль/л.

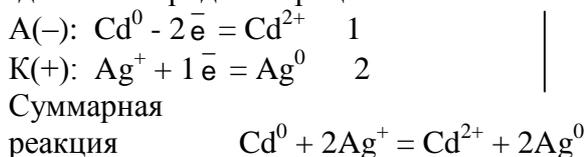
**Решение.** Схема ГЭ:



анод

катод

Кадмиевый электрод имеет меньшее значение потенциала, чем серебряный, поэтому он будет анодом. Электродные процессы:



Чтобы определить э.д.с. гальванического элемента, нужно рассчитать потенциалы электродов при данных концентрациях ионов:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} &= -0,403 + \frac{0,059}{2} \lg 0,005 = -0,47 \text{ В.} \\ \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= 0,799 + \frac{0,059}{1} \lg 0,1 = 0,74 \text{ В.} \\ E &= \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = 0,74 - (-0,47) = 1,21 \text{ В.} \end{aligned}$$

Ответ:  $1,21$  В.

**Пример 3.** Рассчитайте э.д.с. концентрационного гальванического элемента, если железные пластины погружены в раствор соли хлорида железа (III) с концентрацией ионов  $\text{Fe}^{3+}$ :  $C_1 = 0,01$  моль/л,  $C_2 = 0,1$  моль/л.

**Решение.** Электродвижущую силу концентрационного гальванического элемента можно рассчитать по формуле

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \left( \frac{C_2}{C_1} \right) = \frac{0,059}{3} \lg \frac{0,1}{0,01} = \frac{0,059}{3} \cdot 1 = 0,02 \text{ В.}$$

Ответ:  $0,02$  В.

## 9.2. Электролиз. Законы Фарадея

**Электролиз** – это окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах при прохождении постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита.

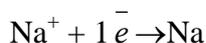
При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Электрод, на котором идет реакция восстановления, подключен к отрицательному полюсу источника тока и называется **катодом**. Электрод, на котором протекает реакция окисления, подключен к положительному полюсу источника тока и называется **анодом**.

Рассмотрим электродные реакции на примере электролиза расплава хлорида натрия  $\text{NaCl}$ . При плавлении происходит термическая диссоциация соли:



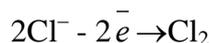
При погружении в расплав двух графитовых электродов, подключенных к источнику постоянного тока, в расплаве соли начнется направленное движение ионов: положительные ионы  $\text{Na}^+$  будут перемещаться к катоду, отрицательные ионы  $\text{Cl}^-$  – к аноду. На электродах будут протекать следующие реакции:

а) на катоде ионы  $\text{Na}^+$  будут восстанавливаться до нейтральных атомов, присоединяя электроны, поступающие на катод от внешнего источника тока:

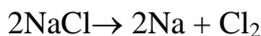


В результате на поверхности катода появится слой металлического натрия;

б) на аноде ионы  $\text{Cl}^-$  будут окисляться до газообразного хлора, отдавая свои электроны во внешнюю цепь:



Общая реакция электрохимического разложения соли  $\text{NaCl}$  представляет собой сумму двух электродных реакций:



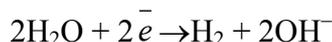
Таким образом, в результате электролиза расплава соли  $\text{NaCl}$  получают два новых вещества – металлический натрий и газообразный хлор.

В водных растворах кроме ионов самого электролита находятся молекулы воды, способные восстанавливаться на катоде и окисляться на аноде. В этом случае при электролизе возникают конкурирующие реакции, критерием протекания которых служат величины стандартных электродных потенциалов. Рассмотрим последовательность протекания катодных и анодных процессов при электролизе растворов.

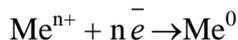
### **Катодные процессы**

На катоде могут восстанавливаться ионы металлов и молекулы воды. Способность ионов металлов разряжаться на поверхности катода определяется положением металлов в ряду напряжений:

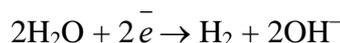
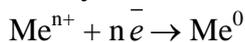
а) ионы металлов с наиболее отрицательными значениями электродных потенциалов (от  $\text{Li}$  до  $\text{Al}$ ) практически не восстанавливаются на катоде, т.к. идет процесс выделения водорода из молекул воды:



б) ионы металлов с наиболее положительными значениями стандартных потенциалов (от  $\text{Ni}$  до  $\text{Au}$ ) восстанавливаются на катоде до нейтральных атомов:



в) ионы металлов, которые занимают в ряду напряжений среднее положение (от  $\text{Mn}$  до  $\text{Co}$ ) восстанавливаются на катоде одновременно с молекулами воды:



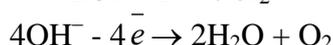
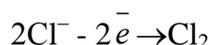
### **Анодные процессы**

Анодные процессы зависят от природы электролита и материала, из которого сделан анод.

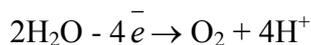
В зависимости от природы анода различают *растворимые* (активные) и *нерастворимые* (инертные) аноды. В случае электролиза с растворимым анодом происходит окисление анода с образованием соответствующих ионов металла. Анод изготовлен из того металла, ионы которого присутствуют в растворе. Например, если проводить электролиз раствора сульфата меди (II) с медными электродами, то на катоде будет идти восстановление ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из раствора:  $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ , а анод будет окисляться, посылая ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в раствор:  $\text{Cu}^0 - 2 e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ .

В результате происходит перенос ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с анода на катод. Электролиз с растворимым анодом применяется для очистки металлов.

Если анод изготовлен из инертного материала (графита, угля, платины и др.), то на его поверхности происходит окисление либо кислотных остатков, либо молекул воды. При электролизе водных растворов солей бескислородных кислот, а также растворов щелочей на аноде происходит окисление кислотных остатков ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ):



При электролизе водных растворов солей кислородсодержащих кислот и  $\text{HF}$  анионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$  и др.) не окисляются, а на аноде происходит окисление молекул воды с образованием кислорода:



### **Законы электролиза**

Процессы электролиза подчиняются законам Фарадея:

**Первый закон:**

Масса электролита, подвергаясь химическому превращению, а также массы веществ, выделившихся на электродах, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшему через расплав или раствор электролита.

**Второй закон:**

При пропускании одинакового количества электричества через растворы или расплавы различных электролитов масса веществ, выделяющихся на электродах, пропорциональна их химическим эквивалентам.

Для расчетов используют объединенное уравнение законов Фарадея:

$$m = \frac{M_3 \cdot J \tau}{F},$$

где  $m$  – масса электролита, подвергаясь химическому превращению, или масса вещества, выделившегося на электроде, г;  $M_3$  – молярная масса эквивалентов вещества, г/моль;  $J$  – сила тока, А;  $\tau$  – время электролиза, с;  $F$  – число Фарадея (96500 Кл/моль).

Молярная масса эквивалентов вещества рассчитывается по формуле:

$$M_3 = \frac{M}{n},$$

где  $M$  – молярная масса вещества, г/моль;

$n$  – число электронов, участвующих в электродном процессе.

Для расчета объемов газообразных продуктов электролиза в законе Фарадея молярная масса эквивалентов вещества  $M_3$  заменяется на молярный объем эквивалента газа при нормальных условиях ( $V_3$ ), который рассчитывается по формуле:

$$V_3 = \frac{22,4}{n},$$

где 22,4 – это объем, который занимает 1 моль любого газа при нормальных условиях, л;  $n$  – число  $e^-$ , отданных или принятых 1 моль газа.

При проведении электролиза в реальных условиях, вследствие побочных процессов масса вещества, выделившегося на электроде, оказывается меньше массы, рассчитанной по закону Фарадея. Отношение массы вещества, полученной при электролизе ( $m_{\text{практ.}}$ ) к массе вещества, рассчитанной по закону Фарадея ( $m_{\text{теор.}}$ ), выраженное в процентах, называется *выходом по току* ( $B_T$ ):

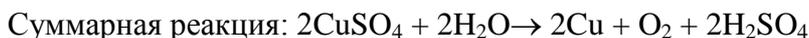
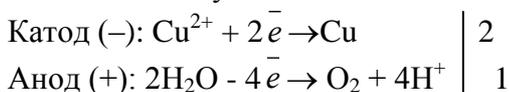
$$B_T = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\%.$$

**Пример 1.** Составьте электронные уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$ . Определите массу меди и объем газа, выделившихся на электродах при прохождении тока силой 5 А в течение 2 часов.

**Решение.** В водном растворе  $\text{CuSO}_4$  диссоциирует по схеме



При электролизе раствора соли  $\text{CuSO}_4$  на катоде будут восстанавливаться ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , а на аноде – окисляться молекулы воды.



Молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуются в результате побочной реакции между ионами  $\text{H}^+$  и кислотными остатками  $\text{SO}_4^{2-}$ , которые накапливаются у поверхности анода.

Масса меди, выделившейся на катоде:

$$m_{(\text{Cu})} = \frac{63,54 \cdot \frac{1}{2} \cdot 5 \cdot 2 \cdot 3600}{96500} = 11,85 \text{ г.}$$

Объем кислорода, выделившегося на аноде:

$$V_{(O_2)} = \frac{22,4}{4} \cdot \frac{5 \cdot 2 \cdot 3600}{96500} = 2,09 \text{ л.}$$

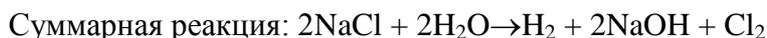
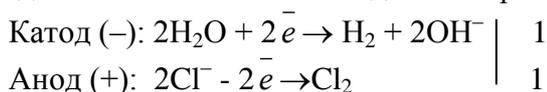
Ответ:  $m_{(Cr)} = 11,85 \text{ г}$ ;  $V_{(O_2)} = 2,09 \text{ л}$ .

**Пример 2.** Составьте схему электролиза водного раствора соли NaCl и рассчитайте массу образовавшегося на катоде гидроксида натрия, если на аноде выделилось 1,12 л газа.

**Решение.** В водном растворе NaCl диссоциирует по схеме:



При электролизе раствора NaCl на катоде будет восстанавливаться водород из молекул воды, а на аноде – окисляться ионы Cl<sup>-</sup> до газообразного Cl<sub>2</sub>:



Молекулы NaOH образуются в результате взаимодействия ионов OH<sup>-</sup> с ионами Na<sup>+</sup>, которые накапливаются у поверхности катода.

Молярный объем эквивалента хлора:

$$V_{э(Cl_2)} = \frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ л.}$$

Количество эквивалентов хлора:

$$n_{э(Cl_2)} = \frac{1,12}{11,2} = 0,1 \text{ моль.}$$

Так как на электродах выделяется одинаковое количество эквивалентов веществ, то

$$n_{э(NaOH)} = 0,1 \text{ моль.}$$

Масса образовавшегося NaOH:

$$m_{(NaOH)} = M_{э(NaOH)} \cdot n_{э(NaOH)} = 40 \cdot 0,1 = 4 \text{ г.}$$

Ответ: 4 г.

**Пример 3.** Определите массу цинка, который выделится на катоде при электролизе сульфата цинка в течение 1 часа при токе 26,8 А, если выход цинка по току равен 58%. Составьте схему электродных процессов.

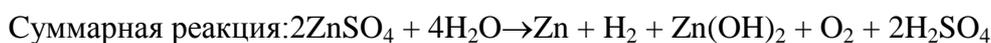
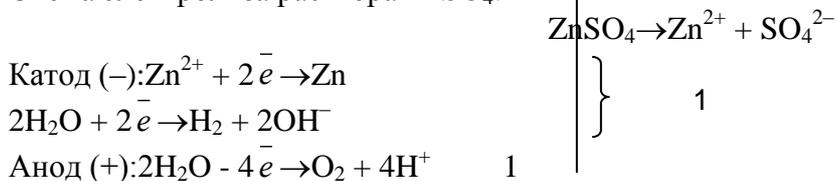
**Решение.** Согласно закону Фарадея масса выделившегося цинка:

$$m_{(Zn)} = \frac{65,38}{2} \cdot \frac{26,8 \cdot 1 \cdot 3600}{96500} = 32,69 \text{ г.}$$

С учетом выхода по току практически выделившаяся масса цинка:

$$m_{(Zn)} = \frac{32,69 \cdot 58}{100} = 18,96 \text{ г.}$$

Схема электролиза раствора ZnSO<sub>4</sub>:



Низкий выход по току цинка объясняется тем, что одновременно с цинком на катоде восстанавливаются молекулы воды и часть электричества расходуется на этот процесс.

Ответ: 18,96 г.

### 9.3. Коррозия металлов

**Коррозия** – это самопроизвольный процесс разрушения металлов под действием окружающей среды.

По механизму протекания коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозию.

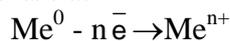
**Химическая коррозия** – это разрушение металла в результате химического взаимодействия с окружающей средой. Она характерна для сред, не проводящих электрический ток. По условиям проте-

кания коррозионного процесса различают: а) *газовую коррозию* – взаимодействие металла при высоких температурах с активными газообразными средами O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, галогены и др.; б) *коррозия в неэлектролитах* – агрессивных органических жидкостях, таких, как нефть, нефтепродукты и др. Химическая коррозия встречается сравнительно редко и скорость ее невелика.

**Электрохимическая коррозия** – это разрушение металла под действием окружающей среды в результате возникновения гальванических пар. Множество микрогальванических пар возникает при контакте различных металлов в среде любого электролита, при наличии примесей в металле, при контакте металла с раствором электролита с различной концентрацией в разных точках раствора, при неоднородных механических напряжениях металла.

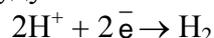
При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем окружающей среды включает два взаимосвязанных процесса:

а) анодное окисление более активного металла:

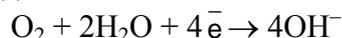


б) катодное восстановление окислителя окружающей среды:

- в кислой среде на поверхности катода будут восстанавливаться ионы H<sup>+</sup> и выделяться водород:



- в нейтральной и щелочной средах на поверхности катода будет восстанавливаться молекулярный кислород с образованием гидроксид-ионов:



Кроме анодных и катодных реакций при электрохимической коррозии происходит движение электронов в металле с анодных участков на катодные и движение ионов в электролите. Электролитами могут быть растворы солей, кислот и оснований, морская вода, почвенная вода, вода атмосферы, содержащая CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и другие газы.

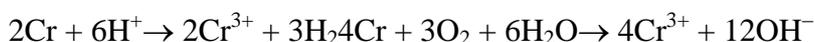
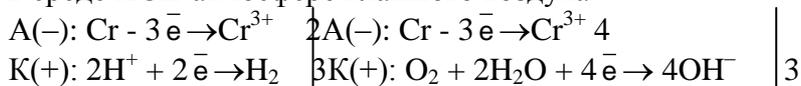
Для защиты металлов от коррозии используют различные методы: 1) защитные покрытия (металлические и неметаллические); 2) электрохимическую защиту; 3) легирование металлов; 4) изменение свойств коррозионной среды.

**Пример.** Хром находится в контакте с медью. Какой из металлов будет окисляться при коррозии? Приведите схемы электрохимической коррозии этой пары металлов в кислой среде (HCl) и атмосфере влажного воздуха.

**Решение.** Исходя из положения металлов в ряду стандартных электродных потенциалов, хром более активный металл и в образующейся гальванической паре будет анодом, а медь - катодом. Хром будет окисляться, а на поверхности меди в кислой среде будет выделяться водород, в атмосферной среде – гидроксид-ионы. Ионы Cr<sup>3+</sup>, образующиеся в результате коррозии хрома, в кислой среде образуют с ионами Cl<sup>-</sup> хлорид хрома CrCl<sub>3</sub>, в атмосфере – гидроксид хрома Cr(OH)<sub>3</sub>.

#### Схема коррозии

в среде HCl в атмосфере влажного воздуха



## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Таблица 1

Термодинамические характеристики некоторых веществ

Вещество	$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/моль·К	Веществ о	$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/моль·К
Al (к)	0	28,31	H <sub>2</sub> S (г)	-20,15	205,64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1675,0	50,94	K (к)	0	64,35
AlCl <sub>3</sub> (к)	-697,40	167,0	KH (к)	-56,9	67,95
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (к)	-3434,0	239,2	KOH (к)	-425,93	59,41
C (графит)	0	5,74	Li (к)	0	28,03
CH <sub>4</sub> (г)	-74,85	186,19	Li <sub>2</sub> O (к)	-595,8	37,9
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	52,28	219,4	MgO (к)	-601,24	26,94
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж)	49,04	173,2	MgCO <sub>3</sub> (к)	-1096,21	65,69
CO (г)	-110,5	197,4	Mn (к)	0	32,1
CO <sub>2</sub> (г)	-393,51	213,6	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (к)	-1385,0	149,0
CS <sub>2</sub> (г)	115,3	237,8	N <sub>2</sub> (г)	0	191,5
CaO (к)	-635,1	39,7	NO (г)	90,37	210,62
CaC <sub>2</sub> (к)	-62,7	70,3	NO <sub>2</sub> (г)	33,89	240,45
CaCO <sub>3</sub> (к)	-1206,0	92,9	N <sub>2</sub> O (г)	81,55	220,0
Cl <sub>2</sub> (г)	0	223,0	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (г)	9,37	304,3
Cr (к)	0	23,76	NH <sub>3</sub> (г)	-46,19	192,5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1141,0	81,1	NH <sub>4</sub> Cl (к)	-315,39	94,56
Cu (к)	0	33,3	NaCl (к)	-410,0	72,36
CuO (к)	-165,3	42,64	NaOH(к)	-426,6	64,18
CuSO <sub>4</sub> (к)	-771,1	133,3	O <sub>2</sub> (г)	0	205,03
Fe (к)	0	27,15	Pb (к)	0	64,9
Fe <sub>3</sub> C (к)	24,9	101,5	PbO (к)	-217,86	67,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-821,32	89,96	S (ромб.)	0	31,88
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (к)	-1117,1	146,2	S <sub>2</sub> (г)	128,0	228,0
FeO (к)	-263,68	58,79	SO <sub>2</sub> (г)	-296,9	248,1
FeS <sub>2</sub> (к)	-174,0	53,0	SO <sub>3</sub> (г)	-395,2	256,23
FeSO <sub>4</sub> (к)	-922,57	107,51	V (к)	0	28,9
H <sub>2</sub> (г)	0	130,6	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к)	-1552,0	131,0
HCl (г)	-92,3	186,7	W (к)	0	32,6
H <sub>2</sub> O (г)	-241,84	188,74	WO <sub>3</sub> (к)	-843,0	76,1
H <sub>2</sub> O (ж)	-285,84	69,96			

Таблица 2

Растворимость солей и оснований в воде (Р – растворимое, М – малорастворимое,  
Р – практически нерастворимое вещество, прочерк означает,  
что вещество не существует или разлагается водой)

Анионы	Катионы																		
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
Cl <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	-	Р	Р	Р	Р
Br <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	М	-	Р	Р	Р	Р
I <sup>-</sup>	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Н	-	Р	Р	-	Р
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	-	Р	Р
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	-	-	Р	-	Р
S <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Н	Н	-	Р	Р	Р	Н	Н	-	Н	Н	Н	-	Н	Н	Н
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	-	Н	-	Н
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Н	Н	Р	-	Р	Р	Н	-	Р	Р	Р	Р
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	-	Н	Н	-	Н	-	Н
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	-	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	-	Н	-	-	Н	Н	Н
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Н	Н	Р	М	М	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Р	Н	-	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Н	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
OH <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Н	-	Н	Н	М	Р	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н

Таблица 3

Произведения растворимости малорастворимых  
в воде соединений (при 298 К)

Электролит	ПР	Электролит	ПР
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	PbCl <sub>2</sub>	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,2 \cdot 10^{-12}$	PbJ <sub>2</sub>	$9,8 \cdot 10^{-9}$
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$7,9 \cdot 10^{-43}$
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-20}$	MnS	$1,1 \cdot 10^{-13}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$6,15 \cdot 10^{-12}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$5,5 \cdot 10^{-12}$
Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	$1,0 \cdot 10^{-22}$	MgCO <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-5}$
AgBrO <sub>3</sub>	$5,2 \cdot 10^{-5}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$1,65 \cdot 10^{-15}$
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-29}$	CaF <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-11}$
Cu <sub>2</sub> S	$2,5 \cdot 10^{-50}$	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-25}$

Таблица 4

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Схема диссоциации комплексного иона	Константа нестойкости
$[\text{HgCl}_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[\text{HgBr}_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{HgI}_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$1,5 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$5,7 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NO}_2^-$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,4 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$7,5 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,4 \cdot 10^{-19}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$5,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$2,0 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-37}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-44}$

Стандартные электродные потенциалы металлов

Электрод	$\varphi^0$ , В	Электро д	$\varphi^0$ , В
Li <sup>+</sup> /Li	-3,045	Cd <sup>2+</sup> /Cd	-0,403
K <sup>+</sup> /K	-2,925	Co <sup>2+</sup> /Co	-0,277
Ba <sup>2+</sup> /Ba	-2,906	Ni <sup>2+</sup> /Ni	-0,250
Ca <sup>2+</sup> /Ca	-2,866	Sn <sup>2+</sup> /Sn	-0,136
Na <sup>+</sup> /Na	-2,714	Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0,126
Mg <sup>2+</sup> /Mg	-2,363	Fe <sup>3+</sup> /Fe	-0,036
Al <sup>3+</sup> /Al	-1,662	2H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	0
Ti <sup>2+</sup> /Ti	-1,628	Sb <sup>3+</sup> /Sb	+0,200
Mn <sup>2+</sup> /Mn	-1,180	Bi <sup>3+</sup> /Bi	+0,215
Cr <sup>2+</sup> /Cr	-0,913	Cu <sup>2+</sup> /Cu	+0,337
Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0,763	Ag <sup>+</sup> /Ag	+0,799
Cr <sup>3+</sup> /Cr	-0,744	Hg <sup>2+</sup> /Hg	+0,854
Fe <sup>2+</sup> /Fe	-0,440	Pt <sup>2+</sup> /Pt	+1,190
		Au <sup>3+</sup> /Au	+1,500

Основная цель программы состоит в оказании помощи абитуриенту по усвоению основного алгоритма построения решения химических задач и так же надлежащего текстуального представления этого решения при письменной форме сдачи экзамена по химии, проводимого вузом самостоятельно.

Для отработки навыков рационального использования при решении задач соответствующего математического аппарата в данном пособии в качестве вводного раздела представлено "Математическое обеспечение курса химии". В этом разделе основные вопросы элементарной математики, крайне необходимые при изучении химии, воспроизведены в форме, адаптированной к химической терминологии.

Изложение материала, представленного в восьми разделах, каждый из которых посвящен соответствующей части курса химии, приведено по единой схеме, состоящей из перечня программных вопросов по данной части, краткой сводки основных понятий, законов и определений, подробного анализа и письменного оформления решения ряда типовых задач, подбора задач для самостоятельной работы, а также тренировочных тестов по всем разделам химии.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КУРСА ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ХИМИИ

### 0.1. ПРИБЛИЖЕННЫЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ И ПРАВИЛА ОКРУГЛЕНИЯ ЧИСЕЛ

Во многих случаях значение величины может быть указано лишь приближенно. Причиной этому может быть, в частности, невозможность точного измерения той или иной величины, например. Дополнительно к этому приближенными могут оказаться и те цифры, которые получены в результате вычислительных действий над точными цифрами. Это свидетельствует о необходимости округлять числа, т.е. отбрасывать одну или несколько последних цифр, соблюдая при этом ряд правил.

При округлении чисел используется понятие значащих цифр. Значащими цифрами называются все цифры числа кроме нулей, стоящих впереди числа. Например, в числе 0,00143 три значащие цифры; в числе 0,08035 четыре значащие цифры; в числе 4300 – четыре; в числе  $1,2 \cdot 10^{-3}$  – две.

Первое правило округления гласит, что, если первая из отбрасываемых цифр больше, чем 5, то последняя из сохраняемых цифр усиливается, т.е. увеличивается на единицу; усиление совершается и тогда, когда первая из отбрасываемых цифр равна 5, а за ней есть одна или несколько значащих цифр,

Второе и третье правила округления утверждают что, если первая из отбрасываемых цифр меньше чем 5, то усиление не делается; в тех же случаях когда отбрасывается цифра 5, а за ней нет значащих цифр, то последняя сохраняемая цифра остается неизменной, если она четная, и усиливается, если она нечетная.

При сложении и вычитании производится предварительное округление так, чтобы удержать лишь те результаты, которые верны у всех слагаемых; остальные отбрасываются как бесполезные.

Если перемножаются приближенные числа с одним и тем же количеством значащих цифр, то в произведении следует удержать столько же значащих цифр. Если некоторые сомножители имеют больше значащих цифр чем другие, то еще до умножения следует первые округлить, сохранив в них столько цифр, сколько имеет наименее точный сомножитель.

При нахождении частного следует брать столько же значащих цифр, сколько их имеют делимое и делитель. Если же одно из данных чисел (делимое или делитель) имеют больше значащих цифр, чем другое, то следует отбросить все лишние цифры или сохранить только первую из них (в качестве запасной).

При возведении в степень или при извлечении корня результат имеет столько же значащих цифр, сколько их было в основании или в подкоренном числе.

## 0.2. РАВЕНСТВА И УРАВНЕНИЯ

Два выражения, числовые и буквенные, соединенные знаком равно(=), образуют равенство. Из этого определения следует, что все физические формулы, выражающие собой законы или определения соответствующих величин, представляют собой равенства. Сущность равенства для физических формул особенно наглядно проявляется в равенстве единиц измерений левой и правой частей одной и той же формулы. Например, в формуле второго закона Ньютона

$$\vec{F} = m\vec{a} \quad (0.1)$$

в левой части стоит сила ( $\vec{F}$ ), действующая на тело, а в правой—произведение массы тела ( $m$ ) и получаемого им ускорения ( $\vec{a}$ ). Единица же измерения (в данном случае Ньютон) является одной и той же для обеих частей формулы. Это важное условие одинаковости единиц измерений левой и правой частей любой формулы служит наглядным признаком правильности тех соотношений, которые получаются в процессе решения физических задач.

Уравнением называется равенство, содержащее неизвестные величины. Какие из величин, входящих в уравнение, являются известными, а какие неизвестными в каждом случае определяется из условий конкретной задачи. В математике принято выделять неизвестные величины специально обозначенными буквами латинского алфавита  $x, y, z$  и т.д. В физике же установлена своя система буквенных обозначений соответствующих величин и поэтому не представляется удобным прибегать к применяемой в математике символике. К сожалению, это обстоятельство в ряде случаев создает трудности для восприятия физических формул в качестве привычных математических равенств и уравнений.

Решить уравнение— значит найти такие выражения неизвестных через входящие в уравнения известные, которые, будучи подставлены в уравнение вместо соответствующих неизвестных, обратят уравнение в тождество. Найденные выражения называются корнями уравнения.

Равносильными уравнениями называются такие уравнения, которые имеют одни и те же корни. Замена данного уравнения другим, ему равносильным, широко используется при различных приемах решения уравнений.

Основные приемы, применяемые при решении уравнений, следующие:

- 1) Замена одного выражения другим, тождественно ему равным;
- 2) Перенос слагаемых из одной части уравнения в другую с заменой знака на противоположный;
- 3) Умножение или деление обеих частей равенства на одно и то же выражение;
- 4) Возведение обеих частей уравнения в одну и ту же степень или извлечение из обеих частей корня одной и той же степени.

## 0.3 РЕШЕНИЕ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ.

Надо заметить, что к системе двух уравнений сводится математическое содержание большого числа физических задач. Примером этому может служить задача на определение начальной скорости  $v_0$  и ускорения  $a$  прямолинейного равноускоренного движения, для которого известны скорость  $v$  и перемещение  $s$  к концу заданного промежутка времени  $t$  от начала движения. Известные для данного вида движения формулы для скорости и перемещения можно записать в виде системы двух уравнений:

$$\begin{cases} \vec{V} = \vec{V}_0 + \vec{a}t \\ \vec{s} = \vec{V}_0 t + \frac{\vec{a}t^2}{2}, \end{cases} \quad (0.2)$$

где неизвестными (искомыми) являются  $v_0$  и  $a$ ; остальные величины  $v, s, t$  — считаются заданными.

Легко видеть, что порядок записи физических формул, отражающий предметную последовательность расстановки ее членов, отличается от формализованной (унифицированной) записи математических уравнений. Это обстоятельство, как уже отмечалось выше, представляет некоторую трудность для начинающих при переходе от однообразно или явно записанных математических формул к физическим соотношениям, записанным, чаще всего, в неявной форме по отношению к искомой величине.

Решение системы двух уравнений первой степени с двумя неизвестными можно различными способами свести к решению одного уравнения первой степени с одним неизвестным. К числу таких способов относятся способ подстановки и способ сложения или вычитания.

Способ подстановки состоит из следующих операций.

Из одного уравнения находится выражение для одного из неизвестных

через известные величины и другие неизвестные, в нашем примере найдем выражение для  $v_0$  из первого уравнения:

$$\vec{V}_0 = \vec{V} - \vec{a}t.$$

2. Найденное выражение подставляется во второе уравнение, в котором после этой подстановки будет содержаться только одно неизвестное; действительно:

$$s = (\vec{V} - \vec{a}t)t + \frac{\vec{a}t^2}{2}.$$

3. Решается полученное уравнение с одним неизвестным; в результате получается:

$$\vec{a} = \frac{2(\vec{V}t - \vec{s})}{t^2}.$$

4. Подставляется найденное значение одного неизвестного, в какое либо другое уравнение и после решения его находится значение второго неизвестного. В рассматриваемом примере подставим найденное выражение для ускорения  $\vec{a}$ , например, в первое уравнение, решая которое после этого, найдем

$$\vec{V}_0 = \vec{V} - \frac{2(\vec{V}t - \vec{s})}{t}.$$

Способ сложения (или вычитания) состоит из следующих операций.

1. Обе части одного уравнения умножаются на один множитель, а обе части другого уравнения на другой множитель, причем эти множители подбираются так, чтобы коэффициенты при одном из неизвестных в обоих уравнениях после их умножения на эти множители имели одну и ту же абсолютную величину; в рассматриваемом примере легко видно, что для получения одинакового множителя, например при неизвестном  $\vec{V}_0$ , в обоих уравнениях достаточно умножить обе части первого уравнения на величину  $t$ :

$$\vec{V}t = \vec{V}_0 t + \vec{a}t^2.$$

2. Складываются два уравнения или вычитаются друг из друга таким образом, что одно из неизвестных исключается; действительно, вычитая, например, из первого уравнения второе, получим

$$\vec{V}t - \vec{s} = \frac{\vec{a}t^2}{2} \quad (0.3)$$

3. Решая полученное уравнение с одним неизвестным, получим

$$\vec{a} = \frac{2(\vec{v}t - \vec{s})}{t^2} \quad (0.4)$$

4. Другое неизвестное можно найти тем же путем, но обычно проще это достигается путем подстановки найденного значения первого неизвестного в любое из данных уравнений и решением получившегося уравнения с одним неизвестным; в рассматриваемом примере подставим найденное выражение для ускорения  $\vec{a}$ , например, в первое уравнение, решая которое после этого получим

$$\vec{v}_0 = \vec{v} - \frac{2(\vec{v}t - \vec{s})}{t} \quad (0.5)$$

Решение системы трех уравнений с тремя неизвестными основывается на тех же приемах, что и решение двух уравнений с двумя неизвестными.

0.4

РЕШЕНИЕ КВАДРАТНОГО

УРАВНЕНИЯ.

Алгебраическое уравнение 2-ой степени иначе называется квадратным. Наиболее общий вид этого уравнения

$$ax^2 + bx + c = 0 \quad (0.6)$$

где  $a, b, c$  – известные величины. Корни данного уравнения можно найти по формуле

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (0.7)$$

из которой видно, что возможны три случая корней в зависимости от величины выражения  $b^2 - 4ac$ , называемого дискриминантом.

1. Если  $b^2 - 4ac > 0$ , то будет два действительных и различных между собой корня.
2. Если  $b^2 - 4ac = 0$ , то два корня будут действительны и равны между собой.
3. Если  $b^2 - 4ac < 0$ , то оба корня будут мнимыми.

В качестве примера использования квадратного уравнения приведем решение задачи, в которой указывается, что с вертолета, находящегося на высоте 300 м, сброшен груз и требуется определить время, через которое груз достигнет земли, если вертолет опускается со скоростью 5 м/с.

Судя по условию задачи, рассматриваемое в ней движение груза можно считать прямолинейным равноускоренным. Направим ось координат вертикально вниз, а начало оси поместим на высоте  $y_0$  от поверхности земли. Тогда, согласно уравнению движения

$$y_0 = v_0 t + \frac{gt^2}{2}.$$

Это выражение является квадратным уравнением относительно времени  $t$ . Перепишем его в виде

$$\frac{1}{2}gt^2 + v_0 t - y_0 = 0 \quad (0.8)$$

и, сравнивая с вышеприведенным общим видом квадратного уравнения (0.11), видим, что в данном случае

$$x = t, \quad a = \frac{1}{2}g, \quad b = v_0, \quad c = -y_0.$$

По формуле корней квадратного уравнения (0.12) находим

$$t_{1,2} = \frac{-v_0 \pm \sqrt{v_0^2 + 2gy_0}}{g} = -\frac{v_0}{g} \left( 1 \mp \sqrt{1 + \frac{2gy_0}{v_0^2}} \right).$$

лена.

Подставив численные значения заданных величин, получим

$$t_{1,2} \approx -0,5 \pm 7,8 \quad (0.9)$$

Отбрасывая отрицательный корень, записываем ответ:

Ответ:  $t \approx 7,3$  с

### 0.5. ФУНКЦИИ И ГРАФИКИ

Говорят, что две переменные величины  $x, y$  связаны функциональной зависимостью, если каждому значению, которое может принять одна из них, соответствует одно или несколько определенных значений другой. Многие функциональные зависимости могут быть представлены простыми формулами. Например, зависимость между высотой  $h$  брошенного вертикально вверх тела с начальной скоростью  $v_0$  и временем  $t$ , протекшим от начала бросания, представляется формулой:

$$h = v_0 t - \frac{gt^2}{2},$$

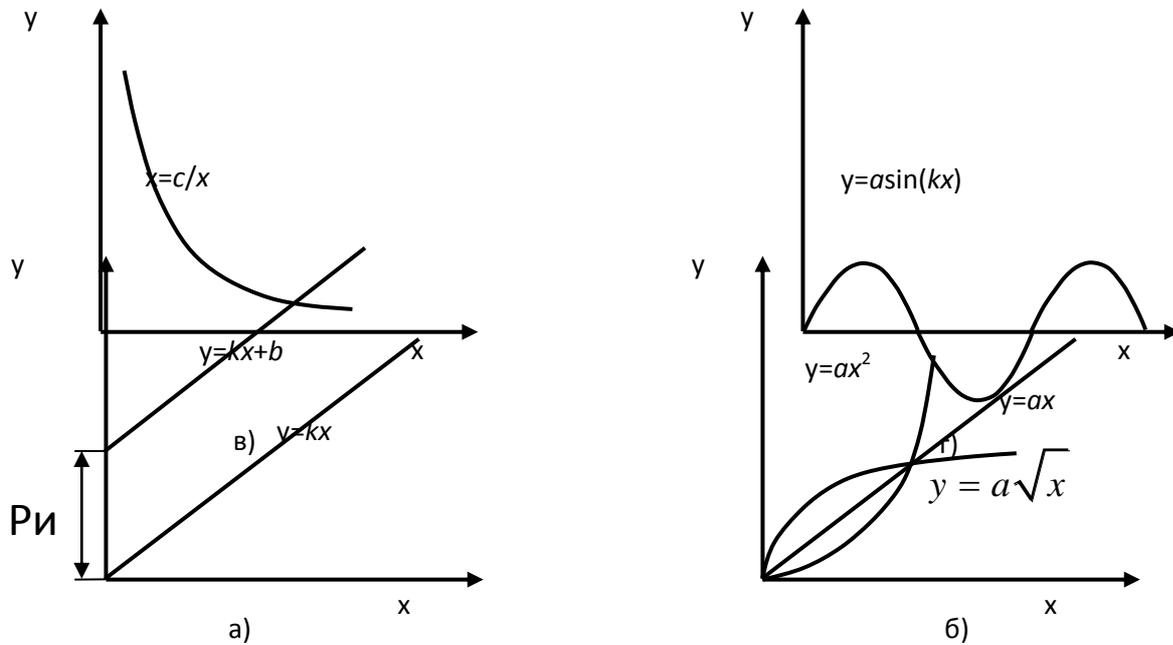
где  $g$ , - ускорение свободного падения.

Коротко любую функциональную зависимость записывают в виде

$$y = f(x).$$

Чтобы графически изобразить заданную функциональную зависимость, на оси абсцисс отмечают ряд значений  $x_1, x_2, x_3, \dots$  одной из переменных  $x$  (обычно аргумента) и строят ординаты  $y_1, y_2, y_3, \dots$  представляющие собой значения другой переменной  $y$  (функции); получают ряд точек с координатами  $(x_1, y_1); (x_2, y_2); (x_3, y_3)$  и т.д. Соединяя эти точки, получают график данной функциональной зависимости. Ниже приведены примеры простейших функций и графиков

Рис.0.1. Графики функций:



а) линейной; б) степенной; в) обратно пропорциональной; г) тригонометрической.

#### Пропорциональные величины.

Если переменные величины  $y$  и  $x$  прямо пропорциональны, то функциональная зависимость между ними выражается уравнением

$$y = kx,$$

**Ошибка! Закладка не определена.**

делена.

где  $k$  - некоторая постоянная величина.

График прямой пропорциональности – прямая линия, проходящая через начало координат и образующая с осью абсцисс угол  $\beta$ , тангенс которого равен постоянной  $k$ .

Общим видом пропорциональной зависимости будет формула

$$y = kx + b \quad (0.10)$$

графиком, которой является также прямая, образующая с осью абсцисс угол, тангенса которого равен  $k$ , и отсекающая на оси ординат отрезок  $b$ . Функция (0,21) называется линейной функцией. Конкретными примерами этой функции в физике могут быть зависимость координаты материальной точки  $x$  от времени  $t$  при прямолинейном равномерном движении.

$$x = x_0 + vt,$$

где  $x_0$  – начальная координата,  $v$  – скорость и зависимость скорости тел  $v$  от времени  $t$  при прямолинейном равноускоренном движении

$$v = v_0 + at,$$

где  $a$  – ускорение.

#### *Обратная пропорциональность.*

Если величины  $x$  и  $y$  обратно пропорциональны, то функциональная зависимость между ними выражается уравнением

$$y = \frac{c}{x} \quad (0.11)$$

где  $c$  – некоторая постоянная величина.

Графиком обратной пропорциональности (рис.0.1) является равносторонняя гиперболола. Примерами обратной пропорциональности в физике является, в частности, зависимость между давлением  $P$  и объемом  $V$  идеального газа при изотермическом процессе

$$PV = const \quad (0.12)$$

и зависимость емкости плоского конденсатора  $C$  от расстояния  $d$  между его пластинами

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{d} \quad (0.13)$$

где величины  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon$  и  $S$  являются постоянными.

#### *Степенная функция.*

Функция

$$y = ax^n, \quad \text{Ошибка! Закладка не определена.}$$

делена.

где  $a$ ,  $n$  – постоянные величины, называется степенной. На рисунке 1б изображены графики  $a=1$ , и  $n=2$ ,  $n=1$ ,  $n=1/2$ . При  $n=1$  графиком служит прямая – биссектриса угла  $xOy$ . При  $n=2$  графиком является парабола (в данном случае квадратичная). Симметрично этому относительно биссектрисы координатного угла будет располагаться график зависимости

$$y = a\sqrt{x}. \quad \text{Ошибка! Закладка не определена.}$$

делена.

Примером этой зависимости может служить зависимость периода колебаний математического маятника от его длины

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{l}{g}},$$

где  $g$  – ускорение свободного падения.

Примером квадратичной функции является зависимость координаты точки  $x$  начинающей движение вдоль оси абсцисс из начала координат с ускорением  $a$ , от времени  $t$

$$x = \frac{at^2}{2} \quad (0.14)$$

#### *Тригонометрические функции.*

В качестве аргумента в данном случае является угол, который откладываем на оси абсцисс. На рисунке дан график функции

$$y = a \sin(kx),$$

где  $a, k$  – некоторые постоянные величины.

Такой график называют синусоидой. Такие линии широко применяются в физике. Например, для графической иллюстрации гармонических колебаний,

$$x = A \sin(\omega t),$$

где  $A$  и  $\omega$  – постоянные величины.

#### 0.6. АЛГОРИТМЫ (ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ) МАТЕМАТИЧЕСКИХ ОПЕРАЦИЙ ПРИ РЕШЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Математическое обеспечение курса химии наиболее ярко проявляется в процессе решения химических задач. Взаимное сочетание выполняемых при этом операций качественного (аналитического) и количественного (вычислительного) характера удобно представить в виде своеобразного алгоритма решения задач.

№	Основные операции	Содержание операций и дополнение к ним
1.	Записать кратко условие задачи и привести схематическое представление.	Схематическое выражение процесса можно оформить в виде уравнения химической реакции
2.	Выбрать базовые (или ключевые) формулы.	При этом следует указать мотивы сделанного выбора.
3.	Применить базовые формулы к условиям задачи.	Здесь потребуется выполнить ряд «дежурных» предписаний (напр. записать базовые формулы с учетом конкретных особенностей задачи и тем самым получить модель задачи в виде определенной системы уравнений).
4.	Решить полученную систему уравнений (или одно уравнение).	Результат выполнения этого (в основном, математического) этапа представить в виде так называемой расчетной формулы, в левой части которой находится искомая величина, а в правой заданные (известные величины).
5.	Выполнить численные расчеты.	Подставить в расчетную формулу значения известных величин (предварительно выраженных в единицах СИ) и привести цифровой результат вычислений (без подробного показа выполняемых арифметических действий). Записать ответ, снабдив полученный цифровой результат указанием единицы измерения найденной величины.

#### Библиографический список

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М. Высш. шк., 2002.
2. Ахметов Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: Учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 2002.
3. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Химия. – СПб.: Изд-во «Лань», 2001.
4. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высш. шк., 2002.
5. Коровин Н.В. Задачи и упражнения по общей химии: Учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 2003
6. Лабораторные работы по химии / Под ред. Н.В.Коровина. – М.: Высш. шк., 2001.
7. Никишин Ю.А. Учебное пособие. Физика. Троицк. 2018.
8. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2002.
9. Шиманович И.Л. Химия: методические указания, программа, решение типовых задач. М.: Высш. шк., 2001.