

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Томский государственный архитектурно-строительный
университет»

Г.В. Лямина, Т.С. Шепеленко,
Т.В. Лапова, Н.Г. Давыдова

ХИМИЯ. СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ

ЧАСТЬ I

Учебное пособие

Под редакцией Г.В. Ляминой

Томск
Издательство ТГАСУ
2009

Авторы: Г.В. Лямина, Т.С. Шепеленко, Т.В. Лапова, Н.Г. Давыдова

ББК 24.73
УДК 54 (076.5)
Х 46

Химия. Сборник задач и упражнений. Часть I [Текст]: учебное пособие / под ред. Г.В. Ляминой. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2009. – 179 с. – ISBN 978-5-93057-284-1

Учебное пособие по самостоятельному изучению дисциплины «Химия» студентами всех специальностей заочной формы обучения. Пособие состоит из восьми глав. Каждая глава включает теоретический раздел, примеры решения типовых задач и задачи для самостоятельного решения. В приложениях приведены справочные материалы, необходимые для решения задач.

Табл. 14. Ил. 11. Библиогр.: 10 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Томского государственного архитектурно-строительного университета.

Рецензенты:

доцент кафедры химии общеобразовательного факультета Томского государственного архитектурно-строительного университета, к.б.н. **Т. М. Южакова;**

доцент кафедры неорганической химии биолого-химического факультета Томского государственного педагогического университета, к.х.н. **Е. П. Князева;**

доцент кафедры аналитической химии химического факультета Томского государственного университета, к.х.н. **В. В. Шелковников.**

ISBN 978-5-93057-284-1

© Коллектив авторов, 2009
©Томский государственный
архитектурно-строительный
университет, 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| Введение | 6 |
| 1. Предмет химии | 8 |
| 2. Основные законы и понятия химии | 10 |
| 2.1. Положения атомно-молекулярной теории..... | 10 |
| 2.2. Количественные характеристики вещества..... | 10 |
| 2.3. Способы определения молярной массы газов..... | 11 |
| 2.4. Химический эквивалент..... | 14 |
| 2.5. Закон сохранения массы веществ. Расчёты по химическим уравнениям..... | 16 |
| 2.6. Примеры решения задач..... | 17 |
| 2.7. Задачи для самостоятельного решения..... | 22 |
| Контрольные вопросы..... | 26 |
| 3. Классы неорганических соединений | 27 |
| 3.1. Классификация неорганических веществ..... | 27 |
| 3.2. Понятие о степени окисления..... | 27 |
| 3.3. Оксиды..... | 29 |
| 3.4. Основания..... | 31 |
| 3.5. Кислоты..... | 34 |
| 3.6. Соли..... | 35 |
| 3.7. Примеры решения задач..... | 38 |
| 3.8. Задачи для самостоятельного решения..... | 41 |
| Контрольные вопросы..... | 43 |
| 4. Основы строения вещества | 44 |
| 4.1. Химия и периодическая система элементов..... | 44 |
| 4.1.1. Квантово-механическая модель атома. Строение многоэлектронных атомов..... | 44 |
| 4.1.2. Периодическая система Д.И. Менделеева..... | 48 |
| 4.2. Химическая связь и типы взаимодействия молекул..... | 50 |
| 4.2.1. Типы химической связи..... | 50 |
| 4.2.2. Межмолекулярное взаимодействие. Водородная связь..... | 54 |
| 4.2.3. Комплексные соединения..... | 56 |

| | |
|--|-----|
| 4.2.4. Агрегатное состояние вещества с позиций теории химической связи. Химическое строение твёрдого тела..... | 58 |
| 4.3. Примеры решения задач..... | 60 |
| 4.4. Задачи для самостоятельного решения..... | 67 |
| Контрольные вопросы..... | 75 |
| 5. Химическая термодинамика | 77 |
| 5.1. Основные понятия..... | 77 |
| 5.2. Первый закон термодинамики. Энтальпия..... | 78 |
| 5.3. Термохимия..... | 79 |
| 5.4. Энтропия. Энергия Гиббса..... | 82 |
| 5.5. Примеры решения задач..... | 84 |
| 5.6. Задачи для самостоятельного решения..... | 88 |
| Контрольные вопросы..... | 94 |
| 6. Химическая кинетика и равновесие химических реакций | 95 |
| 6.1. Кинетика химических реакций..... | 95 |
| 6.1.1. Зависимость скорости от концентрации..... | 95 |
| 6.1.2. Зависимость скорости от температуры..... | 97 |
| 6.1.3. Зависимость скорости реакции от катализатора..... | 101 |
| 6.2. Равновесие химических реакций..... | 102 |
| 6.2.1. Равновесие в гомогенных системах..... | 102 |
| 6.2.2. Равновесие в гетерогенных системах..... | 105 |
| 6.3. Примеры решения задач..... | 107 |
| 6.4. Задачи для самостоятельного решения..... | 111 |
| Контрольные вопросы..... | 117 |
| 7. Дисперсные системы | 119 |
| 7.1. Дисперсное состояние вещества..... | 119 |
| 7.2. Коллоидные системы..... | 121 |
| 7.2.1. Классификация коллоидных систем..... | 121 |
| 7.2.2. Способы получения коллоидных систем..... | 124 |
| 7.2.3. Свойства коллоидных систем..... | 125 |
| 7.2.3.1. Оптические свойства..... | 125 |
| 7.2.3.2. Молекулярно-кинетические свойства..... | 126 |

| | |
|---|-----|
| 7.2.3.3 Электрокинетические явления..... | 127 |
| 7.2.3.4 Сорбционные процессы..... | 131 |
| 7.2.4. Устойчивость и коагуляция лиофобных коллоидов..... | 133 |
| 7.3. Примеры решения задач..... | 135 |
| 7.4. Задачи для самостоятельного решения..... | 136 |
| Контрольные вопросы..... | 139 |
| 8. Растворы | 140 |
| 8.1. Общие свойства растворов..... | 140 |
| 8.1.1 Классификации растворов..... | 140 |
| 8.1.2. Коллигативные свойства растворов..... | 143 |
| 8.2. Свойства растворов электролитов..... | 145 |
| 8.2.1. Равновесие в растворах электролитов..... | 148 |
| 8.2.2. Ионно-обменные реакции в растворах электролитов..... | 149 |
| 8.2.3. Ионное произведение воды..... | 150 |
| 8.2.4. Гидролиз солей..... | 152 |
| 8.2.5. Произведение растворимости..... | 155 |
| 8.3. Примеры решения задач..... | 156 |
| 8.4. Задачи для самостоятельного решения..... | 162 |
| Контрольные вопросы..... | 171 |
| Библиографический список | 172 |
| Приложение 1. Перечень задач для выполнения контрольных работ..... | 173 |
| Приложение 2. Список важнейших кислот..... | 174 |
| Приложение 3. Стандартные термодинамические константы веществ..... | 175 |
| Приложение 4. Константы диссоциации некоторых кислот и оснований..... | 178 |
| Приложение 5. Приближенные значения коэффициентов активности ионов в водных растворах..... | 178 |

ВВЕДЕНИЕ

Химия и строительство – это две области деятельности человека, которые развиваются в тесном контакте.

Внедрение таких процессов, как склеивание, сварка, формование, – это результат химизации строительства. Использование быстротвердеющих бетонов и растворов стало возможным после тщательного и продуктивного исследования химических реакций их компонентов. Применение вяжущих веществ совершенствуется в ходе изучения процессов, реализующихся при их твердении. Уже в начале 80-х годов во многих промышленно развитых странах доля бетона, содержащего химические модификаторы, составляла более 50 % от общего объема. За прошедшие годы эти цифры выросли и к настоящему времени в развитых странах мира составляют 90–100 %.

Применение химических средств необходимо для обеспечения качества и безопасности питьевой воды и воды в плавательных бассейнах. Химические реагенты обеспечивают дезинфекцию, прозрачность воды, регулируют уровень pH и обязательны для применения.

Это только несколько отдельных примеров, демонстрирующих необходимость изучения дисциплины «Химия» в строительном вузе.

Учебное пособие «Химия. Сборник задач и упражнений» охватывает основные разделы программ дисциплины «Химия» для технических направлений и специальностей строительных вузов, где изучается этот предмет. Пособие состоит из двух частей.

Часть I.

– Понятия и законы химии. Классы неорганических соединений.

– Основы строения вещества.

– Энергетика химических процессов.

– Химическая кинетика. Химическое и фазовое равновесия.

- Дисперсные системы. Растворы. Коллоидные системы.
Часть II.
- Электрохимические процессы. Коррозия и защита металлов и сплавов.
- Химия металлов.
- Элементы органической химии.
- Химическая идентификация.

Каждая глава содержит теоретическую часть, примеры решения задач и задачи для самостоятельного решения. В конце каждой части учебного пособия приведены необходимые справочные материалы.

В рамках изучения дисциплины студентам рекомендуется выполнить две контрольные работы: первая контрольная работа выполняется с использованием части I учебного пособия; вторая – части II, соответственно. Номера задач, которые необходимо решить при выполнении одной контрольной работы, приведены в прил. 1 каждой части пособия. Номер варианта соответствует последним двум цифрам личного шифра студента. Условия задач и упражнений, которые необходимо выполнить, приведены в конце каждой главы учебного пособия. Для проверки правильности выполнения заданий в конце расчетных задач приведены ответы.

Каждую контрольную работу рекомендуется выполнить в отдельной тетради (12–18 листов), на обложке которой необходимо указать фамилию, имя, отчество студента, факультет и номер личного шифра. Номера задач и условия указываются обязательно.

1. ПРЕДМЕТ ХИМИИ

Химия – наука о веществах, их свойствах, строении и взаимных превращениях, а также о явлениях, сопровождающих эти превращения.

Химия – одна из фундаментальных естественнонаучных дисциплин. Это динамично развивающаяся научная отрасль, имеющая уникальный диапазон практических приложений: трудно назвать область человеческой деятельности, в которой в большей или меньшей степени не была бы задействована химия. Связь химии с другими естественными науками – физикой и биологией – очень тесная, на стыках этих наук возникают новые: ядерная химия, биохимия, геохимия, космохимия, многие другие.

Исключительную роль играет химия в развитии современного общества. Невозможно представить мировую экономику без таких отраслей как химическая и нефтехимическая промышленность, энергетика, металлургия, машиностроение, транспорт, промышленность строительных материалов, электроника, легкая и пищевая промышленность, сельское хозяйство. В свою очередь, бурное развитие научно-технического прогресса поставило перед человечеством проблему глобального экологического кризиса, породив загрязнение окружающей среды вредными производственными и бытовыми отходами, выделение избыточной энергии, вызвав истощение природных ресурсов и, как следствие, значительное ухудшение качества воды и воздуха, изменение климата, уменьшение площадей культивируемых земель, вымирание многих видов растений и животных, ухудшение здоровья людей. Экология неразрывно связана с химией: с одной стороны, химическое воздействие на окружающую среду нарушает экологическое равновесие, с другой стороны, предупредить деградацию природы невозможно без комплексного использования химических, физико-химических и биохимических методов ее защиты. Таким образом, изучение

химии позволяет не только увидеть мир на современном уровне его познания, но и формирует экологическую направленность мышления современного человека.

Объектом изучения химии являются вещества. Превращения одних веществ в другие, отличающиеся от исходных составом и свойствами, называются **химическими реакциями**. Химические реакции классифицируют по разным признакам.

1. По числу и составу исходных веществ и продуктов различают реакции **соединения** (из нескольких простых или сложных веществ образуется сложное вещество), **замещения** (реакции между простыми и сложными веществами, в ходе которых атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов сложного вещества), **разложения** (из одного вещества получают несколько простых или сложных веществ) и **обмена** (вещества обмениваются своими составными частями).

2. По типу теплового эффекта реакции подразделяют на **экзотермические** (протекающие с выделением теплоты) и **эндотермические** (с поглощением теплоты).

3. По признаку обратимости реакции делят на **обратимые** (протекающие как в прямом, так и в обратном направлениях) и **необратимые**.

4. В зависимости от природы реагентов и продуктов выделяют **окислительно-восстановительные** (протекающие с изменением степеней окисления веществ – участников реакции), кислотно-основные (в которых реагируют между собой кислоты и основания) и др.

2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ И ПОНЯТИЯ ХИМИИ

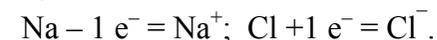
2.1. Положения атомно-молекулярной теории

1. Все вещества состоят из молекул, атомов или ионов.

Молекула – наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Молекулы состоят из атомов.

Атом – наименьшая частица химического элемента, обладающая его химическими свойствами. Атом состоит из ядра и электронов. Ядро состоит из протонов и нейтронов.

Ион – отрицательно или положительно заряженная частица, образующаяся при отрыве или присоединении электрона к нейтральному атому:



Химический элемент – вид атомов с одинаковым зарядом ядер и с присущим только ему строением электронных оболочек. Различным элементам соответствуют разные атомы.

2. Молекулы и атомы находятся в непрерывном движении, их скорость возрастает с увеличением температуры.

3. Между молекулами в веществе существуют силы взаимного притяжения и отталкивания.

4. Молекулы простых веществ состоят из одинаковых атомов, молекулы сложных веществ – из разных атомов.

5. Атомы и молекулы имеют массу и размеры.

2.2. Количественные характеристики вещества

Массы атомов химических элементов очень малы. Например, абсолютная масса атома кислорода составляет $2,667 \cdot 10^{-26}$ кг. Пользоваться такими значениями в расчетах неудобно, поэтому на практике вместо абсолютных масс атомов используют относительные атомные массы.

Атомная единица массы (а.е.м.). А.е.м. – величина, равная 1/12 абсолютной массы атома углерода – ^{12}C :

$$1 \text{ а.е.м.} = \frac{1}{12} m_a(^{12}\text{C}) = \frac{1}{12} 1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Относительная атомная масса (A_r) – безразмерная величина, равная отношению средней массы атома элемента (естественного изотопа) к атомной единице массы.

Относительная молекулярная масса (M_r) вещества – безразмерная величина, равная отношению массы его молекулы к атомной единице массы. M_r равна сумме относительных атомных масс всех элементов (Σ) с учётом индексов:

$$M_r = \sum A_r(\Sigma). \quad (2.2.1)$$

Количество вещества (n) – величина, прямо пропорциональная числу структурных единиц (атомов, молекул, ионов и др.) в системе. Единицей измерения количества вещества является моль.

Моль – количество вещества, содержащее столько молекул, атомов, ионов или других структурных единиц, сколько атомов содержится в 12 граммах изотопа углерода ^{12}C .

Количество частиц (атомов, ионов, молекул), содержащееся в 1 моле вещества, равно $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ и называется **постоянной Авогадро (N_a)**.

Молярная масса (M) – это масса 1 моля вещества. Молярная масса вещества и количество вещества связаны соотношением

$$n = \frac{m}{M}, \text{ откуда } M = \frac{m}{n}. \quad (2.2.2)$$

Единицей измерения молярной массы является г/моль и кг/моль. Молярная масса любого вещества M численно равна его относительной молекулярной массе M_r , а для атома простого вещества – его относительной атомной массе A_r .

2.3. Способы определения молярной массы газов

Существует ряд методов определения молекулярной массы газов при определенных внешних параметрах: давлении (P), объеме (V) и температуре (T).

1. По закону Авогадро и следствиям из него

Закон Авогадро: в равных объемах различных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одинаковое число молекул.

Следствие 1: один моль любого вещества содержит количество структурных единиц данного вещества, равное постоянной Авогадро ($N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$).

Следствие 2: при нормальных условиях (н.у.) ($P = 10^5$ Па, $T = 273$ К) один моль любого газа занимает объем 22,4 л. Эта величина получила название **молярный объем (V_M)**.

Зная массу m (г) какого-либо объема газа при н.у. и его объем V_0 (л), можно рассчитать его молярную массу:

$$M = \frac{m \cdot 22,4}{V_0}. \quad (2.3.1)$$

Следствие 3: массы равных объемов двух газов, взятых при одинаковых давлении и температуре, относятся друг к другу, как их молярные массы:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}. \quad (2.3.2)$$

Отношение массы определенного объема первого газа к массе такого же объема второго газа (взятого при тех же условиях) называется относительной плотностью первого газа по второму (D). Тогда

$$D = \frac{M_1}{M_2}. \quad (2.3.3)$$

Обычно плотность газа определяют по водороду (D_{H_2}) или по воздуху ($D_{\text{возд}}$). Тогда

$$M_1 = D_{\text{H}_2} \cdot M(\text{H}_2) = D_{\text{H}_2} \cdot 2, \quad (2.3.4)$$

$$M_1 = D_{\text{возд}} \cdot M_{\text{возд}} = D_{\text{возд}} \cdot 29. \quad (2.3.5)$$

С учётом вышеуказанных условий для расчёта количества вещества используют следующие соотношения:

$$n = \frac{N}{N_A}, \quad (2.3.6)$$

где N – количество структурных единиц в системе;

$$n = \frac{V}{V_M}, \quad (2.3.7)$$

где V_M – молярный объём.

2. По уравнению Менделеева–Клапейрона

Если условия, в которых находится газ, отличны от нормальных, то параметры газа определяют по уравнению Менделеева–Клапейрона

$$P \cdot V = \frac{m}{M} R \cdot T, \quad (2.3.8)$$

тогда молекулярную массу газа рассчитывают по формуле:

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V}. \quad (2.3.9)$$

Единицы измерения величин в данном уравнении зависят от того, в каких единицах выражена масса (табл. 2.3.1).

Таблица 2.3.1

Единицы измерения величин в уравнении Менделеева–Клапейрона

| Обозначение | Название величины | Единицы измерения | |
|-------------|----------------------------------|---|---|
| | | СИ | CDSE |
| m | масса | кг | г |
| M | молярная масса | кг/моль | г/моль |
| P | давление | Па | мм. рт. ст. |
| V | объём | м ³ | мл |
| T | температура | К | К |
| R | универсальная газовая постоянная | $8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ | $62400 \frac{\text{мм.рт.ст.} \cdot \text{мл}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ |

2.4. Химический эквивалент

Эквивалентом химического вещества называется реальная или условная частица, которая может присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим образом эквивалентной одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Фактор эквивалентности (f) вещества (X) – число, равное доле частицы X , которая является эквивалентом вещества в данной реакции.

Молярная масса эквивалента вещества ($M_э$, г/моль·экв) – масса одного моля эквивалента. Молярная масса эквивалента вещества равна произведению фактора эквивалентности (f) данного вещества на его молярную массу (M):

$$M_э = f \cdot M. \quad (2.4.1)$$

Количество вещества эквивалента ($n_э$, моль·экв) равно отношению массы данного вещества к молярной массе эквивалента:

$$n_э = \frac{m}{M_э}. \quad (2.4.1)$$

Эквивалентный молярный объём ($V_э$) газообразного вещества при н.у. равен произведению фактора эквивалентности на молярный объём ($V_M = 22,4$ л):

$$V_э = f \cdot V_M. \quad (2.4.2)$$

Например, эквивалентный молярный объём для водорода H_2 и кислорода O_2

$$V_э(H_2) = \frac{22,4}{2 \cdot 1} = 11,2 \text{ л}; \quad V_э(O_2) = \frac{22,4}{2 \cdot 2} = 5,6 \text{ л}.$$

Закон эквивалентов: вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных молярным массам их эквивалентов:

$$\frac{m(1)}{m(2)} = \frac{M_э(1)}{M_э(2)}. \quad (2.4.3)$$

Таблица 2.4.1

Формулы для расчета факторов эквивалентности

| Фактор эквивалентности, f | Примеры ($M_{\text{Э}}$, г/моль·эquiv) |
|---|--|
| Химический элемент, Э | |
| $\frac{1}{V(\text{Э})}$ | $M_{\text{Э}}(\text{Cu}) = \frac{64}{2} = 32$ |
| Простое вещество, X_n | |
| $\frac{1}{V(\text{Э}) \cdot N_{\text{ат}}}$ | $M_{\text{Э}}(\text{H}_2) = \frac{2}{1 \cdot 2} = 1$; $M_{\text{Э}}(\text{O}_2) = \frac{32}{2 \cdot 2} = 8$ |
| Оксид, $\text{Э}_x\text{O}_y$ | |
| $\frac{1}{V(\text{Э}) \cdot N_{\text{ат}}(\text{Э})}$ | $M_{\text{Э}}(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{142}{5 \cdot 2} = 14,2$ |
| Кислота | |
| $\frac{1}{N(\text{H}^+)}$ | $M_{\text{Э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{98}{3} = 32,7$ |
| Основание | |
| $\frac{1}{N(\text{OH}^-)}$ | $M_{\text{Э}}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = \frac{90}{2} = 45$ |
| Соль | |
| $\frac{1}{V(\text{M}) \cdot N_{\text{ат}}(\text{M})}$ | $M_{\text{Э}}(\text{Al}_2\text{S}_3) = \frac{150}{3 \cdot 2} = 25$ |

$V(\text{Э})$ – валентность элемента; $N_{\text{ат}}$ – количество атомов в молекуле X_n ; $N_{\text{ат}}(\text{Э})$ – количество атомов элемента; $N(\text{H}^+)$ – количество атомов водорода в кислоте; $N(\text{OH}^-)$ – количество гидроксогрупп в основании

Если молярная масса эквивалента определяется по объёму выделившегося (поглощённого) газа, пользуются величиной эквивалентного молярного объёма $V_{\text{Э}}$:

$$\frac{m(1)}{V(2)} = \frac{M_{\text{Э}}(1)}{V_{\text{Э}}(2)}. \quad (2.4.4)$$

2.5. Закон сохранения массы веществ. Расчёты по химическим уравнениям

Закон сохранения массы веществ независимо друг от друга открыли сначала М.В. Ломоносов, затем А. Лавуазье: *масса всех веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе всех продуктов реакции.*

Запишем схему горения метана в кислороде:



По закону сохранения массы

$$\underbrace{m(\text{CH}_4) + m(\text{O}_2)}_{\text{массы исходных веществ}} = \underbrace{m(\text{CO}_2) + m(\text{H}_2\text{O})}_{\text{массы продуктов реакции}}.$$

Сохранение массы вещества в химических реакциях объясняется тем, что число атомов каждого элемента до и после реакции не изменяется, происходит только перегруппировка атомов. Для сохранения числа атомов каждого элемента в схеме (1) составим следующие коэффициенты:



Выражение (2) называют уравнением химической реакции (химическим уравнением). *Химическое уравнение* – это выражение химической реакции, в которой записаны формулы исходных веществ (реагентов) и продуктов реакции, а также *стехиометрические* коэффициенты, которые показывают не только число молекул, но и *число молей* реагентов и продуктов реакции. На основе правильно составленных уравнений реакций можно проводить *количественные расчёты* – определять *количества и массы реагентов и продуктов*, если заданы количество или масса одного из веществ, участвующих в реакции.

В количественных расчётах состава смеси часто используют понятие массовой доли.

Массовая доля вещества (ω) – это отношение массы вещества в системе к массе всей системы. Массовая доля вещества может быть выражена в долях единицы или в процентах:

$$\omega (\text{вещества}) = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{системы})}; \quad (2.5.1)$$

$$\omega (\text{вещества}) = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{системы})} 100 \%. \quad (2.5.2)$$

2.6. Примеры решения задач

Пример 1

Определить массу и количество аммиака NH_3 в образце этого газа, который содержит $2,5 \cdot 10^{25}$ молекул.

Решение (1-й вариант)

Молярная масса NH_3 равна

$$M(\text{NH}_3) = 14 + 1 \cdot 3 = 17 \text{ г/моль.}$$

По закону Авогадро в 1 моле любого газа при н.у. содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул. Поэтому для нахождения массы аммиака составим и решим пропорцию:

$$\begin{aligned} 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул содержится в } 17 \text{ г } \text{NH}_3; \\ 2,5 \cdot 10^{25} \text{ молекул} - \text{ в } x \text{ г } \text{NH}_3. \end{aligned}$$

Тогда
$$x(m\text{NH}_3) = \frac{17 \cdot 2,5 \cdot 10^{25}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 706 \text{ г.}$$

Количество вещества NH_3 рассчитаем по формуле (2.2.2)

$$n(\text{NH}_3) = \frac{m}{M} = \frac{706}{17} = 41,5 \text{ моля.}$$

Решение (2-й вариант)

1. По формуле (2.3.6) определяем количество вещества аммиака:

$$n(\text{NH}_3) = \frac{N(\text{NH}_3)}{N_a} = \frac{2,5 \cdot 10^{25}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 41,5 \text{ моля.}$$

2. Вычисляем массу аммиака:

$$m(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_3) \cdot M(\text{NH}_3) = 41,5 \text{ моля} \cdot 17 \text{ г/моль} = 706 \text{ г.}$$

Пример 2

Вычислить объём, занимаемый 7 г оксида углерода (II): а) при нормальных условиях; б) при 7 °С и давлении 104,6 кПа.

Решение

а) Учítывая, что молярная масса CO равна 28 г/моль ($M(\text{CO}) = 12 + 16 = 28$ г/моль), находим объём оксида углерода при н.у., используя 1-е следствие из закона Авогадро (формула 2.3.1):

$$V_0 = \frac{7 \cdot 22,4}{28} = 5,6 \text{ л.}$$

б) Т. к. условия отличны от нормальных, то объём CO вычисляем по формуле Менделеева – Клапейрона (2.3.9):

$$V = \frac{mRT}{PM}.$$

При этом параметры газа в соответствии с международной системой физических величин (СИ) выражаем: массу в кг, молярную массу – в кг/моль, температуру – в К, давление – в Па:

$$V = \frac{7 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31 \cdot 280}{28 \cdot 10^{-3} \cdot 104,6 \cdot 10^3} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Пример 3

Неизвестный газ имеет относительную плотность по воздуху 1,31. Определить массу образца этого газа объёмом 68 л (объём приведен к нормальным условиям).

Решение

1. Определяем молярную массу газа по формуле (2.3.3)

$$M(X) = D_{\text{возд}} \cdot M_{\text{возд}} = 1,31 \cdot 29 \approx 38 \text{ г/моль.}$$

2. Используя формулу (2.3.7.), вычисляем количество вещества газа:

$$n(X) = \frac{V(X)}{V_M} = \frac{68}{22,4} = 7,5 \text{ моля.}$$

3. Рассчитываем массу газа:

$$m(X) = n(X) \cdot M(X) = 7,5 \cdot 38 = 85 \text{ г.}$$

Пример 4

Для растворения 16,8 г металла потребовалось 14,7 г H_2SO_4 . Определить молярную массу эквивалента металла и объем выделившегося водорода (условия нормальные).

Решение

1. По закону эквивалентов (формула 2.4.3)

$$\frac{m(M)}{m(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{M_{\text{э}}(M)}{M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4)},$$

откуда
$$M_{\text{э}}(M) = \frac{m(M) \cdot M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}.$$

Величину $M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ находим по формуле (см. табл. 2.4.1)

$$M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{N(\text{H}^+)} = \frac{98}{2} = 49 \frac{\text{г}}{\text{моль} \cdot \text{эquiv}}.$$

Тогда $M_{\text{э}}$ металла

$$M_{\text{э}} = \frac{16,8 \cdot 49}{14,7} = 56 \frac{\text{г}}{\text{моль} \cdot \text{эquiv}}.$$

2. Объем водорода, выделившегося при н.у. при взаимодействии металла с кислотой, определяем по закону эквивалентов (формула 2.4.4), используя значение эквивалентного объема водорода $V_{\text{э}} = 11,2$ л:

$$\frac{m(\text{Me})}{V(\text{H}_2)} = \frac{M_{\text{э}}(\text{M})}{V_{\text{э}}(\text{H}_2)},$$

откуда
$$V(\text{H}_2) = \frac{m(\text{M}) \cdot V_{\text{э}}(\text{H}_2)}{M_{\text{э}}(\text{M})} = \frac{16,8 \cdot 11,2}{56} = 3,36 \text{ л.}$$

Пример 5

Металл образует хлорид, содержащий 73,86 % (масс.) металла. Вычислить молярную массу эквивалента металла.

Решение

Вычислим содержание хлора в хлориде металла, приняв массу хлорида за 100 %:

$$100 - 73,86 = 26,14 \text{ \%}.$$

Таким образом, на 73,86 частей массы металла приходится 26,14 частей массы хлора.

Определим $M_{\text{э}}(\text{Cl}^-)$ (см. табл. 2.4.1) по формуле

$$M_{\text{э}}(\text{Cl}^-) = \frac{M(\text{Cl}^-)}{B(\text{Cl}^-)} = \frac{35,5}{1} = 35,5 \frac{\text{г}}{\text{моль} \cdot \text{эquiv}}.$$

Запишем закон эквивалентов

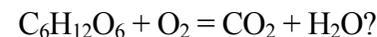
$$\frac{m(M)}{m(\text{Cl}^-)} = \frac{M_{\text{э}}(M)}{M_{\text{э}}(\text{Cl}^-)},$$

откуда

$$M_{\text{э}}(\text{Me}) = \frac{m(\text{M}) \cdot M_{\text{э}}(\text{Cl}^-)}{m(\text{Cl}^-)} = \frac{73,86 \cdot 35,5}{26,14} = 100 \frac{\text{г}}{\text{моль} \cdot \text{эquiv}}.$$

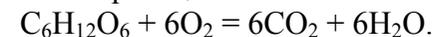
Пример 6

Какая масса воды образуется при сгорании 1 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ по схеме



Решение

Составим уравнение реакции:



По уравнению при сгорании 1 моля глюкозы образуется 6 молей воды. Учитывая, что масса 1 моля глюкозы составляет

$$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 12 \cdot 6 + 1 \cdot 12 + 16 \cdot 6 = 180 \text{ г/моль},$$

а 1 моля воды

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 1 \cdot 2 + 16 = 18 \text{ г/моль},$$

составим пропорцию:

180 г $C_6H_{12}O_6$ образует 108 г H_2O (масса 6 молей воды);
1 г $C_6H_{12}O_6$ образует x г H_2O .

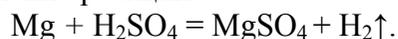
$$\text{Отсюда } x = \frac{1 \cdot 108}{180} = 0,6 \text{ г } H_2O.$$

Пример 7

Какая масса магния вступает в реакцию с серной кислотой, если в результате реакции выделяется 5,6 л водорода (н.у.)?

Решение

Запишем уравнение реакции:



По уравнению 1 моль Mg вытесняет из H_2SO_4 1 моль H_2 . Масса 1 моля Mg составляет 24 г. Учитывая, что 1 моль газа при н.у. занимает объем 22,4 л (1-е следствие из закона Авогадро), составим пропорцию:

$$24 \text{ г } Mg \text{ вытесняют } 22,4 \text{ л } H_2;$$
$$x \text{ г } Mg - 5,6 \text{ л } H_2.$$

$$\text{Отсюда } x = \frac{24 \cdot 5,6}{22,4} = 6 \text{ г } Mg.$$

Пример 8

Смешано 7,3 г HCl с 4,0 г NH_3 . Сколько граммов NH_4Cl образуется?

Решение

Запишем уравнение реакции:



Если известны массы (объемы) обоих реагентов, то сначала необходимо выяснить, какое из исходных веществ дано в *избытке*, какое – в *недостатке*. Расчет количества продуктов реакции проводят *по количеству реагента, который взят в недостатке*.

Количества молей HCl и NH_3 соответственно составляют

$$n(HCl) = \frac{m(HCl)}{M(HCl)} = \frac{7,3}{36,5} = 0,20 \text{ моля};$$

$$n(NH_3) = \frac{m(NH_3)}{M(NH_3)} = \frac{4,0}{17} = 0,24 \text{ моля}.$$

По расчету видно, что NH_3 дан в избытке. Поэтому расчет массы хлорида аммония проводим по HCl . Так как из 1 моля HCl образуется 1 моль NH_4Cl , то из 0,2 молей хлороводорода образуется 0,2 моля хлорида аммония.

$$M(NH_4Cl) = 14 + 1 \cdot 4 + 35,5 = 53,5 \text{ г/моль},$$

$$\text{отсюда } m(NH_4Cl) = n \cdot M = 10,7 \text{ г/моль}.$$

2.7. Задачи для самостоятельного решения

1. Сколько молекул азота содержится: а) в 1 грамме; б) в 0,015 кг этого вещества?

$$\text{Ответ: а) } 0,22 \cdot 10^{23}; \text{ б) } 3,23 \cdot 10^{23}.$$

2. Одинаковое ли число молекул содержится в 1 л H_2 и в 1 л O_2 при одинаковых условиях?

3. Молекула некоторого вещества имеет массу, равную $5,31 \cdot 10^{-26}$ кг. Определите молярную массу вещества.

$$\text{Ответ: } 31,97 \text{ г/моль}.$$

4. Чему равна масса 10 молекул H_2O ?

$$\text{Ответ: } 2,99 \cdot 10^{-22} \text{ г}.$$

5. Определите молярные массы эквивалентов элементов в соединениях: HCl , H_2O , BH_3 , CH_4 .

6. Одно и то же количество металла соединяется с 0,20 г кислорода и с 3,17 г одного из галогенов. Определить молярную массу эквивалента галогена.

$$\text{Ответ: } 126,8 \text{ г/моль}.$$

7. Мышьяк образует с серой соединение, массовая доля серы в котором 39 %. Валентность серы в этом соединении равна двум. Определить молярную массу эквивалента и валентность мышьяка.

$$\text{Ответ: } 25 \text{ г/моль, } As_2S_3.$$

8. Медь образует оксид, массовая доля кислорода в котором составляет 11,2 %. Определить молярную массу эквивалента меди и валентность меди в оксиде. Написать формулу оксида.

Ответ: 63,4 г/моль; Cu_2O .

9. Одинакова ли молярная масса эквивалента железа в соединениях FeCl_2 и FeCl_3 ? Ответ подтвердить расчетом.

10. На нейтрализацию 1,22 г KOH израсходовано 1,07 г кислоты. Определить молярную массу эквивалента кислоты.

Ответ: 49,11 г/моль.

11. Определить молярную массу эквивалента и атомную массу трехвалентного металла, если 10,8 г этого металла присоединяют 6,72 л кислорода, измеренного при нормальных условиях.

Ответ: 9 г/моль; 27.

12. Определить молярные массы эквивалентов следующих соединений: HBr , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaHCO_3 .

13. Некоторое количество металла, молярная масса эквивалента которого 27,9 г/моль, вытесняет из кислоты 700 мл водорода, измеренного при н.у. Определить массу металла.

Ответ: 1,74 г.

14. При сгорании 5 г алюминия образуется 9,44 г оксида алюминия. Определить молярную массу эквивалента алюминия.

Ответ: 9,01 г/моль.

15. При некоторой температуре плотность паров серы по азоту равна 9,14. Сколько атомов содержится в молекуле серы при этой температуре?

Ответ: S_8 .

16. Относительная плотность галогеноводорода по воздуху 2,8. Определите плотность этого газа по водороду, назовите его.

Ответ: 40,6; HBr .

17. Масса колбы вместимостью 0,5 л, наполненной кислородом при 27 °С, равна 61,0 г. Масса пустой колбы 60,2 г. Определить давление кислорода.

Ответ: 0,12 Па.

18. Азот (N_2) при нормальных условиях занимает объ-

ем 14 л. Вычислить число молекул азота в этом объеме газа.

Ответ: $3,76 \cdot 10^{23}$.

19. Сосуд вместимостью 1 л заполнен оксидом углерода (IV) при нормальных условиях. Какое число молекул газа содержится в сосуде? Какова масса газа в сосуде?

Ответ: $2,7 \cdot 10^{22}$; 2 г.

20. В баллоне вместимостью 40 л находится 77 г CO_2 . Манометр, присоединенный к баллону, показывает давление 106,6 кПа. Вычислить температуру газа.

Ответ: 293 К.

21. При термическом разложении сероводорода образовалось 12,8 г серы. Рассчитайте массу водорода, который выделится при этом.

Ответ: 0,8 г.

22. 10,8 г алюминия сплавили с 22,4 г серы. Вычислите количество сульфида алюминия, образованного в результате реакции.

Ответ: 0,2 моль.

23. Через раствор, содержащий 7,4 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$, пропустили 3,36 л диоксида углерода, взятого при н.у. Найти массу образовавшейся соли.

Ответ: 9,1 г.

24. Определить массу гидросульфата калия, образующегося при нейтрализации серной кислотой раствора, содержащего 10 г KOH .

Ответ: 24,29 г.

25. При прокаливании известняка (карбонат кальция) образуется оксид кальция и углекислый газ. Какую массу известняка надо взять, чтобы получить 7 кг оксида кальция?

Ответ: 12,51 кг.

26. К раствору хлорида алюминия, содержащему 6,8 г AlCl_3 , прилили раствор, содержащий 5,0 г KOH . Найти количество образовавшегося осадка.

Ответ: 0,03 моля.

27. При разложении карбоната кальция выделилось 11,2 л CO_2 (н.у.). Чему равна масса KOH , необходимого для связывания выделившегося газа в карбонат?

Ответ: 56 г.

28. Рассчитайте массу оксида фосфора (V), который образуется при взаимодействии с кислородом фосфора массой 3,72 г.

Ответ: 8,52 г.

29. Металл вытеснил из кислоты 16,8 мл водорода (н.у.). Какой объем азота необходим для связывания водорода в аммиак?

Ответ: 5,6 мл.

30. 43,4 г оксида ртути (II) подвергли разложению. Вычислить число молей кислорода, образовавшегося в результате реакции.

Ответ: 0,1 моля.

31. К раствору, содержащему 0,20 моля хлорида железа (III), прибавили 0,24 моля KOH . Сколько молей гидроксида железа образовалось в результате реакции?

Ответ: 0,08 моля.

32. Какой объем сероводорода (н.у.) выделится при обработке 0,88 г сульфида железа (II) избытком соляной кислоты?

Ответ: 224 мл.

33. Вычислите массу кислорода, необходимого для окисления 10 м^3 (н.у.) SO_2 в SO_3 .

Ответ: 7,14 кг.

34. Какой объем водорода (н.у.) надо затратить, чтобы восстановить 125 г оксида магния до металла? Условия нормальные.

Ответ: 69,5 л.

35. Сколько молей воды образуется при взаимодействии водорода с кислородом, если для проведения реакции взято 6 молей водорода?

36. При взаимодействии металлического натрия с газообразным хлором (Cl_2) образуется хлорид натрия. Сколько молей натрия должно вступить в реакцию для получения 3 молей хлорида натрия?

37. Смесь, состоящую из 3,0 г магния и 3,9 г цинка, сплавляли с серой, которая имела в избытке. Рассчитать массу полученной смеси сульфидов металлов.

Ответ: 12,76 г.

38. Какой объем аммиака NH_3 (н.у.) можно получить, нагревая смесь 20 г хлорида аммония с 20 г гидроксида кальция?

Ответ: 12,1 л.

39. Какую массу меди можно получить при действии железа на раствор хлорида меди (II) массой 54 г?

Ответ: 34,67 г.

40. При смешении 10 молей SO_2 и 15 молей O_2 образовалось 8 молей SO_3 . Сколько молей SO_2 и O_2 не вступило в реакцию?

Контрольные вопросы

1. Что такое моль, молярная масса, количество вещества?
2. Какие законы используют для расчета молярных масс газов при условиях нормальных и отличных от нормальных?
3. Какой объем называют молярным?
4. Как рассчитывается фактор эквивалентности для оксидов, солей, оснований и кислот?
5. Какие формулы применяют для расчета молярных масс эквивалентов сложных веществ?
6. Что называют химическим уравнением?
7. В чем состоит закон сохранения массы? Объясните принцип решения задач на «избыток – недостаток».
8. Что представляет относительная плотность одного газа по другому?
9. В чем сущность закона эквивалентов?
10. Чему равны эквивалентные объемы водорода (H_2) и кислорода (O_2) при нормальных условиях?

3. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Классификация неорганических веществ

Все химические вещества подразделяют на простые и сложные. Простые вещества состоят из атомов одного элемента (H_2 , C , Cl_2 и др.), в состав сложных веществ входят атомы двух или более элементов (HCl , $MgSO_4$, $Al(OH)_3$ и др.).

Выделяют четыре класса сложных неорганических веществ: оксиды, основания, кислоты и соли (рис. 3.1.1).

Подробно с классификацией неорганических веществ можно ознакомиться в соответствующих разделах этой главы. Для того чтобы правильно классифицировать вещества и, как следствие, изучать их химические свойства, необходимо ознакомиться с понятием степени окисления.

3.2. Понятие о степени окисления

Степень окисления – условный заряд атома в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что оно состоит только из ионов. Степень окисления может иметь положительное, отрицательное и нулевое значение, которое выражают арабскими цифрами с соответствующим знаком и располагают справа от символа элемента. Например, $Al_2^{+3}O_3^{-2}$; H_2^0 .

При определении степени окисления учитывают следующие положения:

1. Алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле равна нулю, в сложном ионе – заряду иона.

2. Степень окисления гидроксильной группы равна «-1» (OH^-), водорода – «+1» (H^+), кислорода – «-2» (O^{2-}) (за исключением водорода в составе гидридов металлов и кислорода в составе перекисей). Например, в гидриде водорода (NaH) степень окисления водорода равна 1-, в перекиси водорода (H_2O_2) степень окисления кислорода равна 1+.

При записи формулы химического соединения на первое место ставят электроположительные элементы, располагая их по мере увеличения степени окисления, в конце – электроотрицательный. Например, Na_2O^{+2-} , $H_2S^{+6+}O^{2-4}$.

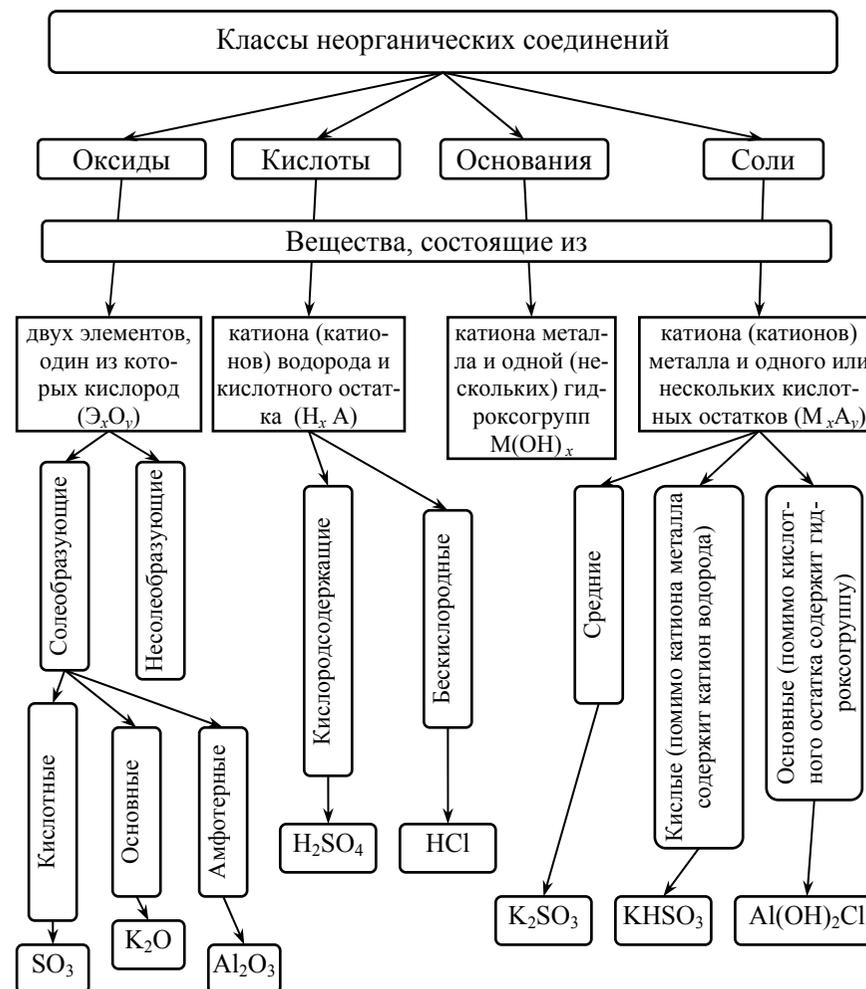


Рис. 3.1.1. Классификация сложных неорганических веществ

3.3. Оксиды

Оксидами называют бинарные (состоящие из двух элементов) соединения, в которых один из элементов – кислород, причем атомы кислорода не связаны между собой и находятся в степени окисления 2–.

Оксиды бывают **солеобразующие** – им соответствуют соли, которые образуются при взаимодействии этих оксидов с кислотами и щелочами, и **несолеобразующие** (безразличные, индифферентные) – им не соответствуют соли (N_2O , NO , CO), обычно это соли неметаллов в низших степенях окисления.

Солеобразующие оксиды по составу и химическим свойствам делятся на **основные**, **кислотные** и **амфотерные**.

Основные – оксиды металлов в невысоких степенях окисления (1+ и 2+), которые реагируют с кислотами, образуя соли (K_2O , MgO).

Кислотные – оксиды неметаллов и оксиды металлов в высоких степенях окисления (больше 4+), которые реагируют со щелочами, образуя соли (CO_2 , P_2O_5). Кислотные оксиды называют также **ангидридами**, так как при взаимодействии с водой они образуют соответствующие кислоты.

Амфотерные оксиды образуют некоторые металлы, проявляющие степень окисления +2 (Be, Zn, Sn, Pb), и металлы, степень окисления которых +3, +4 (Al, Cr, Mn и др.). Понятие «амфотерность» означает двойственность свойств, т. е. способность проявлять свойства и основных, и кислотных оксидов в зависимости от свойств химического «партнера». При этом, если «партнер» проявляет кислотные свойства, то реагирующий с ним амфотерный оксид выступает в противоположном качестве – в качестве основного оксида и наоборот.

Номенклатура оксидов. Согласно международной номенклатуре названия оксидов составляют из слова «оксид» и русского названия элемента, образующего оксид, в родительном падеже.

Таблица 3.3.1

Химические свойства оксидов

| Оксиды | Взаимодействие с кислотами | Взаимодействие с основаниями | Взаимодействие с водой |
|------------|--|---|--|
| Кислотные | Не взаимодействуют | С образованием соли и воды: $CO_2 + 2KOH = K_2CO_3 + H_2O$ $SO_3 + 2KOH = K_2SO_4 + H_2O$ | Образуется кислота: $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$ |
| Основные | С образованием соли и воды: $K_2O + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O$ $CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$ | Не взаимодействуют | Образуется основание: $Na_2O + H_2O = 2NaOH$ $BaO + H_2O = Ba(OH)_2$ |
| Амфотерные | С образованием соли и воды: $ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$ $Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ | С образованием соли и воды: $ZnO + 2KOH = H_2O + K_2ZnO_2$ (цинкат калия); $Al(OH)_3 + NaOH = H_2O + NaAlO_2$ (алюминат натрия) | Не взаимодействуют |

Если элемент образует несколько оксидов, то после названия оксида в скобках указывается степень окисления этого элемента. Например, MgO – оксид магния; MnO₂ – оксид марганца (IV); Mn₂O₇ – оксид марганца (VII).

Реакции взаимодействия оксидов с кислотами, основаниями и водой приведены в табл. 3.3.1.

Основные оксиды взаимодействуют с кислотными, образуя соли:



Получить оксиды можно несколькими способами.

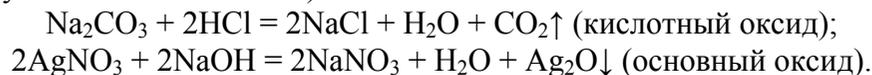
1. Соединение простого вещества с кислородом (как правило, при нагревании):



2. Термическое разложение соответствующих кислот, оснований, неустойчивых солей:



3. Действием кислоты или щелочи на соответствующую соль (если оксиду соответствует неустойчивая кислота или неустойчивое основание):



3.4. Основания

Основания (гидроксиды) – соединения, состоящие из ионов металла, связанных с одной или несколькими гидроксогруппами (OH⁻); это вещества, которые диссоциируют в растворе с образованием OH⁻ и других отрицательных частиц не образуют.

Например, NaOH – гидроксид натрия; Fe(OH)₃ – гидроксид железа (III).

В отдельные группы выделяют:

Гидроксиды металлов с электронной конфигурацией 1s¹ и 1s²

(Be и Mg искл.), они хорошо растворимы в воде (сильные основания), их называют **щелочами**. **Амфотерные** основания, проявляющие как основные, так и кислотные свойства, реагируют как с кислотами, так и с основаниями.

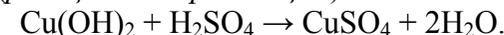
Растворимые основания – щелочи – изменяют цвет индикаторов (табл. 3.4.1).

Таблица 3.4.1

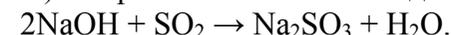
Цвет индикаторов в различных средах

| Индикатор | Цвет индикатора | | |
|--------------|-----------------|--------------------------|----------------|
| | Кислая среда | Нейтральная среда (вода) | Щелочная среда |
| Лакмус | Красный | Фиолетовый | Синий |
| Фенолфталеин | Бесцветный | Бесцветный | Малиновый |
| Метилоранж | Красный | Желтый | Желтый |

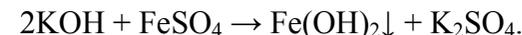
Основания взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды (*реакция нейтрализации*):



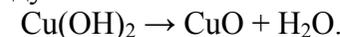
Основания взаимодействуют с кислотными оксидами (ангидридами кислот) с образованием соли и воды:



Растворимые основания взаимодействуют с растворимыми солями, образуя новое основание и новую соль, при этом один из продуктов должен выделяться в виде осадка:

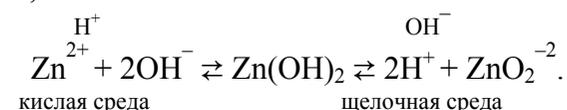


Нерастворимые основания при нагревании разлагаются на оксид (основный) и воду:



Щелочи разлагаются только при очень высоких температурах.

Амфотерные гидроксиды (амфолиты) диссоциируют и как основания, и как кислоты:



В насыщенном растворе амфотерного гидроксида все эти ионы находятся в состоянии равновесия. В зависимости от реакции среды равновесие смещается. В приведенном примере в кислой среде равновесие смещается влево и $Zn(OH)_2$ ведёт себя, как основание (т. е. может реагировать с кислотами и кислотными оксидами), а в щелочной среде равновесие смещается вправо и $Zn(OH)_2$ может реагировать с основаниями и основными оксидами, т. е. ведёт себя, как кислота. Таким образом, амфотерные гидроксиды обладают двойственностью свойств (табл. 3.4.2).

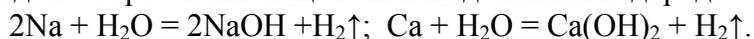
Таблица 3.4.2

Химические свойства амфотерных гидроксидов

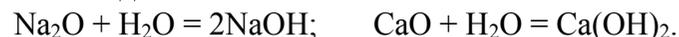
| | |
|--|--|
| 1. Амфотерный гидроксид \xrightarrow{t} амфотерный оксид + H_2O ; $2Al(OH)_3 \xrightarrow{t} Al_2O_3 + 3H_2O$ | |
| 2. Амф. гидроксид + кисл. оксид = = соль + H_2O ; $2Al(OH)_3 + 3SO_2 =$ $= Al_2(SO_3)_3 + 3H_2O$ | 2. Амф. гидроксид + осн. оксид = = соль + H_2O ; $2Al(OH)_3 + Na_2O = 2NaAlO_2 + 3H_2O$ (расплав) |
| 3. Амф. гидроксид + кислота = = соль + H_2O ; $Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$ | 3. Амф. гидроксид + основание = = соль + H_2O ; $Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O$ (расплав); $Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$ (раствор) |

Получить основания можно несколькими способами.

1. Взаимодействие щелочных и щелочноземельных металлов с водой с образованием щелочи и выделением водорода:



2. Взаимодействие оксидов щелочных и щелочноземельных металлов с водой:



3. Действие растворимого основания на соль с образованием нерастворимого основания:



4. Электролиз водных растворов щелочных металлов (чаще всего хлоридов) с образованием соответствующих щелочей.

3.5. Кислоты

Кислотами называются сложные вещества, которые состоят из атомов водорода, способных замещаться атомами металла, а также атомов или групп атомов, называемых кислотными остатками.

По наличию кислорода в составе кислот их классифицируют на кислородсодержащие (например, $HClO_3$; H_2SO_4) и бескислородные (H_2S ; HCl).

Число атомов водорода, содержащихся в молекуле кислоты, определяет **основность кислоты**. Например, HCl – одноосновная; H_2CO_3 – двухосновная.

Названия кислот образуют от названия элемента, образующего кислоту. В случае бескислородных кислот к названию элемента (или группы элементов, например, CN – циан), образующего кислоту, добавляют суффикс «о» и слово «водород»: HF – фтороводородная кислота, H_2S – сероводородная кислота, HCN – циановодородная кислота. Названия кислородсодержащих кислот образуют от названия кислотообразующего элемента, прибавляя окончания «-ная», «-вая», если степень его окисления соответствует номеру группы, т. е. является максимальной для этого элемента. По мере понижения степени окисления элемента, образующего кислоту, суффиксы меняются в следующем порядке: «-оватая», «-истая», «-оватистая», например, $HClO_4$ – хлорная; $HClO_3$ – хлорноватая; $HClO_2$ – хлористая; $HClO$ – хлорноватистая.

Если элемент в одной и той же степени окисления образует несколько кислородсодержащих кислот, то к названию кислоты с меньшим количеством атомов кислорода добавляют приставку «мета», с наибольшим количеством – «орто» (HPO_3 – метафосфорная кислота; H_3PO_4 – ортофосфорная).

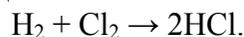
Ряд кислот имеет исторически сложившиеся названия (например, HCl кроме систематического названия (хлороводородная) называется и по-другому – соляная).

С названиями наиболее распространенных кислот можно ознакомиться в прил. 2.

В растворах кислот индикаторы (лакмус, метилоранж) окрашиваются в красный цвет.

Получить кислоты можно несколькими способами.

1. Бескислородные кислоты можно получить путем взаимодействия простых веществ с водородом, а затем растворением полученного газа в воде:



2. Кислородсодержащие кислоты можно получить взаимодействием ангидрида с водой (если образующаяся кислота растворима в воде):



3. Действие сильной кислоты на соль с образованием летучей, малорастворимой или слабой кислоты:



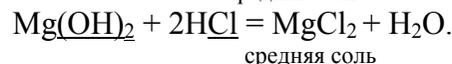
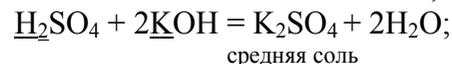
3.6. Соли

Соли – вещества, молекулы которых состоят из основного и кислотного остатков, т. е. это гибриды, образованные при взаимодействии основания и кислоты.

При написании формулы соли основной остаток пишут слева, кислотный справа.

Соли классифицируют на *средние, кислые и основные*.

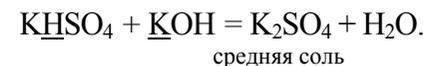
Средние или нормальные соли – продукты полного замещения атомов водорода в кислоте на металл или гидроксильных групп в основаниях на кислотный остаток, например:



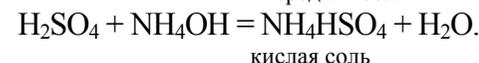
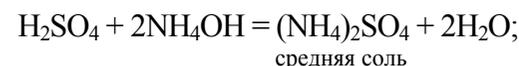
Кислые соли – продукты неполного замещения атомов водорода в молекулах кислот атомами металлов. Кислые соли получают, если количество основания недостаточно для образования средней соли, например,



Кислые соли образуют только многоосновные кислоты. Кислую соль переводят в среднюю действием достаточного количества соответствующего основания:



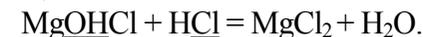
Атомы водорода в кислоте могут быть замещены также группой атомов, играющей роль катиона, например, аммонийной группой:



Основные соли – продукты неполного замещения OH⁻ групп в основаниях на кислотные остатки. Основные соли образуются, если количество кислоты не достаточно для образования средней соли, например,



Основные соли образуют только многокислотные основания. Основные соли переводят в средние действием достаточного количества соответствующей кислоты:



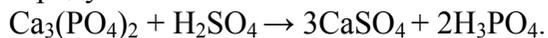
Номенклатура солей. Наиболее распространена международная номенклатура, которая построена на следующих принципах. Наименование солей бескислородных кислот состоит из сочетания латинского или греческого названия элемента, образующего кислоту, с окончанием «ид» и названия металла: NaCl – хлорид натрия; CaS – сульфид кальция. Для солей, образованных металлами с переменной степенью окисления, последняя указывается в скобках, например: FeCl₃ – хлорид железа (III); FeCl₂ – хлорид железа (II).

Название солей кислородсодержащих кислот образуется от латинского названия кислотного остатка (соответствующего латинскому названию элемента, образующего кислоту) и названия металла, например, K_3PO_4 – фосфат калия. При этом в случае максимальной степени окисления кислотообразующего элемента употребляется окончание «*ат*», а в случае низшей степени – «*ит*». Например, соли азотной HNO_3 и серной H_2SO_4 кислот называются нитратами и сульфатами, а азотистой HNO_2 и сернистой H_2SO_3 соответственно – нитритами и сульфитами: $CaSO_4$ – сульфат кальция; $CaSO_3$ – сульфит кальция; $NaNO_3$ – нитрат натрия; $NaNO_2$ – нитрит натрия.

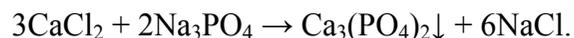
Названия кислых солей составляют с добавлением приставки «гидро», которая указывает на наличие незамещённых атомов водорода. Если таких атомов несколько, их число обозначают греческими числительными (ди, три и т. д.). Например, K_2HPO_4 – гидрофосфат калия; KH_2PO_4 – дигидрофосфат калия.

Наименование основных солей выводят из средних, применяя приставку «гидроксо», указывающую на наличие незамещённых гидроксильных групп. Если число гидроксильных групп в молекуле соли больше единицы, то их количество также указывают числительными. Так, $Cr(OH)_2NO_3$ – дигидроксонитрат хрома; $CrOH(NO_3)_2$ – гидроксонитрат хрома.

Соли взаимодействуют с кислотами и основаниями с образованием новых солей в случае, если в результате образуются нерастворимые продукты:



Две растворимые соли могут реагировать друг с другом и давать две новые соли, одна из которых должна выделяться в виде осадка:



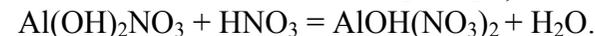
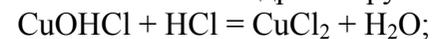
Некоторые соли разлагаются при нагревании, а если оксид неустойчив, то образуется металл:



Кислые соли, как правило, термически неустойчивы. При нагревании они отщепляют воду и превращаются либо в средние соли той же кислоты, либо в средние соли кислоты с большим содержанием ангидрида:



Основные соли содержат гидроксогруппы, которые могут участвовать в реакции нейтрализации, поэтому они могут реагировать с кислотами, превращаясь в средние или другие основные соли с меньшим числом гидроксогрупп:



Основные соли при нагревании могут терять воду, образуя оксосоли:



3.7. Примеры решения задач

Пример 1

Определить степень окисления хрома в хромовой кислоте H_2CrO_4 и в дихромат-ионе $(Cr_2O_7)^{2-}$.

Решение

Для определения степени окисления хрома в хромовой кислоте H_2CrO_4 обозначим его заряд как x и, умножив известные степени окисления водорода «1+» и кислорода «2-» на число их атомов в соединении, составим уравнение

$$(1+) \cdot 2 + x + (2-) \cdot 4 = 0; \text{ отсюда } x = 6+.$$

Находим степень окисления в дихромат-ионе $(Cr_2O_7)^{2-}$, приравнявая алгебраическую сумму зарядов атомов иона заряду иона:

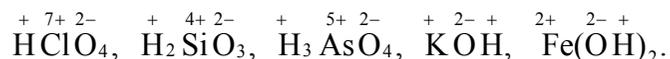
$$2x + (2-) \cdot 7 = 2-, \text{ отсюда } x = 7+.$$

Пример 2

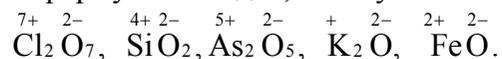
Определить формулы оксидов, соответствующих следующим соединениям: $HClO_4$, H_2SiO_3 , H_3AsO_4 , KOH , $Fe(OH)_2$.

Решение

Степени окисления элементов в оксидах и соответствующих им кислотах или основаниях должны совпадать. Поэтому необходимо определить степени окисления элементов в кислотах и основаниях, учитывая, что степень окисления кислорода равна 2-, водорода 1+, а сумма степеней окисления молекулы равна 0:



Составим формулы оксидов, пользуясь тем же правилом:



Пример 3

Определить массовую долю примесей (%) в составе технического образца хлорида алюминия, содержащего 18 г AlCl_3 и 2 г примесей.

Решение

Масса образца равна сумме масс хлорида алюминия и примесей:

$$m(\text{образца}) = m(\text{AlCl}_3) + m(\text{примесей}) = 18 + 2 = 20 \text{ г.}$$

Рассчитываем массовую долю примесей по уравнению (2)

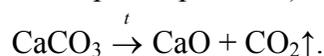
$$\omega(\text{примесей}) = \frac{m(\text{примеси})}{m(\text{образца})} 100 \% = \frac{2}{20} 100 \% = 10 \%.$$

Пример 4

Образец массой 15,60 г, состоящий из оксида и карбоната кальция, прокалили. В результате реакции выделился газ объемом 2,24 л (н.у.). Определить массовую долю (%) оксида кальция в образце.

Решение

При прокаливании будет разлагаться карбонат кальция (оксид кальция устойчив при нагревании):



Рассчитаем количество образовавшегося диоксида углерода:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_M} = \frac{2,24}{22,4} = 0,1 \text{ моля.}$$

По уравнению реакции

$$n(\text{CaCO}_3) = n(\text{CO}_2); \Rightarrow n(\text{CaCO}_3) = 0,1 \text{ моля}$$

находим массу CaCO_3 :

$$m(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaCO}_3) \cdot M(\text{CaCO}_3) = 100 \cdot 0,1 = 10 \text{ г.}$$

Масса CaO равна разнице масс образца и карбоната кальция:

$$m(\text{CaO}) = m(\text{образца}) - m(\text{CaCO}_3) = 15,6 - 10 = 5,6 \text{ г.}$$

Определяем массовую долю CaO в образце:

$$\omega(\text{CaO}) = \frac{m(\text{CaO})}{m(\text{образца})} 100 \% = \frac{5,6}{15,6} 100 = 35,9 \%.$$

Пример 5

Оксид углерода (IV), полученный при полном сжигании 0,3 г углерода, пропустили через раствор гидроксида бария массой 200 г с массовой долей $\text{Ba}(\text{OH})_2$, равной 3,42 %. Определить массу осадка.

Решение

Записываем уравнение реакции горения углерода:



Рассчитаем количество вещества углерода:

$$n(\text{C}) = \frac{m}{M} = \frac{0,3}{12} = 0,025 \text{ моля.}$$

Согласно уравнению реакции

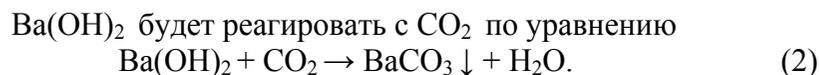
$$n(\text{CO}_2) = n(\text{C}), \quad n(\text{CO}_2) = 0,025 \text{ моля.}$$

Определим массу $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в растворе:

$$m(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{\omega \cdot m(\text{раствора})}{100\%} = \frac{3,42 \cdot 200}{100\%} = 6,84 \text{ г.}$$

Рассчитаем количество вещества $\text{Ba}(\text{OH})_2$:

$$n(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{m(\text{Ba}(\text{OH})_2)}{M(\text{Ba}(\text{OH})_2)} = \frac{6,84}{171} = 0,04 \text{ моля.}$$



В соответствии с уравнением реакции 0,025 моля CO_2 реагирует с 0,04 моля $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Значит, гидроксид бария находится в избытке; поэтому расчёт массы осадка BaCO_3 проводим по CO_2 . Согласно (2)

$$n(\text{BaCO}_3) = n(\text{CO}_2); n(\text{BaCO}_3) = 0,025 \text{ моля.}$$

Определим массу осадка:

$$m(\text{BaCO}_3) = n(\text{BaCO}_3) \cdot M(\text{BaCO}_3) = 0,025 \cdot 197 = 4,93 \text{ г.}$$

3.8. Задачи для самостоятельного решения

41. Классифицируйте химические соединения: H_3AsO_4 , AgBr , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, HI , Hg_2O_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, MnO_2 , Cr_2O_3 , KOH , H_2SiO_3 , $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, Na_3PO_4 и дайте им названия.

42. Назовите ионы: S^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , IO_3^- , MnO_4^- , HPO_4^{2-} .
 Напишите формулы и названия кислот, из которых они образуются.

43. Назовите соли: K_2CrO_4 , KMnO_4 , Na_2SO_3 , NaClO , $\text{Ca}(\text{HS})_2$, CaOHNO_2 . Приведите формулы и названия соответствующих им кислот.

44. Напишите формулы оксидов, которым соответствуют следующие основания и кислоты: $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, LiOH , H_3PO_4 , H_2SiO_3 , HNO_3 , HNO_2 . Назовите вещества.

45. Классифицируйте следующие основания по кислотности: RbOH , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_2$. Назовите их. Напишите формулы соответствующих им оксидов.

46. Напишите формулы и названия кислот, соответствующих оксидам: SO_2 , SO_3 , P_2O_3 , P_2O_5 , CO_2 , N_2O_5 , Cl_2O , SiO_2 , Cl_2O_7 .

47. Классифицируйте и назовите следующие соли: MgSO_4 , $(\text{SiOH})_2\text{SO}_4$, KH_2SbO_4 , $\text{Ba}(\text{HS})_2$, NiOHNO_3 , CrPO_4 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

48. На 5,2 г смеси Zn и ZnO подействовали NaOH . Выде-

лившийся газ подожгли, и он образовал 0,36 г H_2O . Определить содержание цинка (%) в исходной смеси.

Ответ: 25 %.

49. К раствору, содержащему 100 г серной кислоты, добавили 100 г NaOH . Какая (кислая или средняя) соль и в каком количестве образуется?

Ответ: 1,25 моля.

50. При действии раствора NaOH на 26 г смеси алюминия и меди выделилось 2,8 л газа (н.у.). Найдите процентное содержание меди в смеси.

Ответ: 87 %.

51. Какой объем сернистого газа (н.у.) может быть поглощен 800 мл 10 % раствора NaOH ($\rho = 1,11 \text{ г/мл}$)?

Ответ: 24,86 л.

52. Сколько аммиачной селитры NH_4NO_3 должно получиться при нейтрализации 15 г 20 % раствора азотной кислоты раствором аммиака?

Ответ: 1,72 г.

53. Какой минимальный объем CO_2 (н.у.) необходимо пропустить через 5 %-й раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ массой 80 г для получения гидрокарбоната бария?

Ответ: 1,05 л.

54. Напишите уравнения реакций, доказывающих: амфотерный характер SnO_2 ; основной характер $\text{Ca}(\text{OH})_2$; кислотный характер H_3PO_4 .

55. Какие из перечисленных гидроксидов реагируют как с кислотами, так и со щелочами: $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_4$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$? Приведите уравнения реакций.

56. Составьте уравнения реакций получения перечисленных солей всеми возможными способами: а) гидроксохлорида кальция; б) гидрокарбоната меди; в) ортофосфата калия.

57. Какие уравнения реакций между кислотами и основаниями приводят к образованию солей: NiS , NaHSiO_3 , $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$?

58. Запишите уравнения реакций, соответствующих образованию из приведённых ниже кислот и оснований всех возможных кислых, средних, основных солей: $\text{Ba}(\text{OH})_2$, H_2CO_3 , NaOH , HI .

59. С какими из следующих веществ будет реагировать сернистая кислота: K , H_2O , NaOH , Cu , BaO , CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

60. С какими из следующих веществ будет реагировать гидроксид натрия: CO_2 , H_2SiO_3 , P_2O_5 , BeO , CuO , H_3PO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Напишите соответствующие уравнения реакций.

Контрольные вопросы

1. Дайте понятие степени окисления.
2. Что такое оксиды? Как их классифицируют по химическим свойствам?
3. Что такое гидроксиды? Классификация гидроксидов.
4. Что такое основность кислоты, кислотность основания?
5. Дайте определение соли. Классификация солей.
6. Какие кислоты образуют кислые соли?
7. Какие основания образуют основные соли?
8. Перечислите основные способы получения оксидов, кислот и оснований.
9. Чем отличаются способы получения кислых, основных и средних солей с помощью реакций нейтрализации между кислотами и основаниями (кислотными и основными оксидами)?
10. Что такое оксосоли?

4. ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

4.1. Химия и периодическая система элементов

4.1.1. Квантово-механическая модель атома. Структура многоэлектронных атомов

В основе современного учения о строении атома лежат представления квантовой механики о двойственной корпускулярно-волновой природе микрочастиц. Основным уравнением квантовой механики является *волновое уравнение Шредингера* (1926), решениями которого являются так называемые волновые функции ψ (пси), характеризующие состояние электрона в атоме. Из математического анализа уравнения вытекает дискретность значений энергии электрона, момента количества его орбитального движения (в силовом поле ядра) и проекции этого момента на выделенное в пространстве направление. Околоядерное пространство, в котором с наибольшей вероятностью (0,9–0,95) может находиться электрон, называется *атомной орбиталью* (АО). Занимая ту или иную АО, электрон образует электронное облако.

Атомная орбиталь характеризуется тремя параметрами, получившими название *квантовых чисел* (l , m , n). Четвертое квантовое число, которое называют спиновым (m_s), характеризует собственный момент движения электрона. Квантовые числа принимают не любые, а определенные, дискретные (прерывные) значения.

Главное квантовое число n характеризует энергию электрона в атоме; оно принимает положительные целочисленные значения: $n = 1, 2, 3 \dots \infty$; определяет энергетический уровень и размеры электронного облака.

Орбитальное квантовое число l определяет форму электронного облака, энергетический подуровень. Орбитальные квантовые числа для электронов с данным главным квантовым

числом могут принимать значения: $l = 0, 1, 2 \dots (n - 1)$. Энергетические подуровни обозначаются: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$). Значению $l = 0$ соответствует форма электронного облака в виде сферы (рис. 4.1.1, а); значению $l = 1$ соответствует электронное облако в виде «гантели» (рис. 4.1.1, б), значению $l = 2$ соответствует более сложная форма (рис. 4.1.1, в).

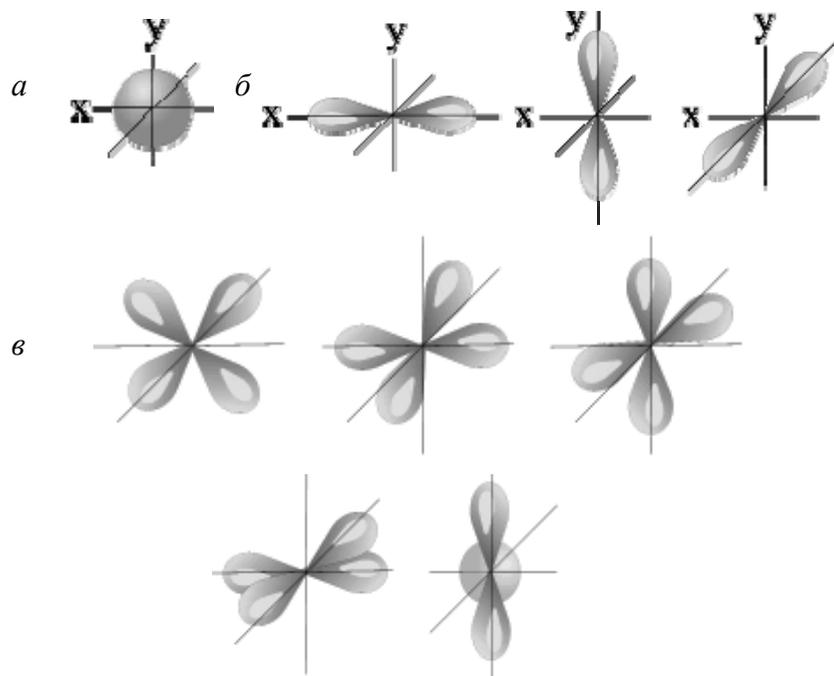


Рис. 4.1.1. Форма и пространственное расположение орбиталей:
а – s-, б – p-, в – d-орбитали

Магнитное квантовое число m_l характеризует пространственную ориентацию электронного облака. Магнитное квантовое число принимает значения $m_l = -l \dots 0 \dots l$. Число значений m_l зависит от l (всего $(2l + 1)$ значений) и определяет количество орбиталей на данном подуровне. Таким образом, на s -подуровне ($l = 0$) имеется одна орбиталь, на p -подуровне ($l = 1$) – три орбитали, на d -подуровне ($l = 2$) – пять орбиталей.

Значения главного, орбитального и магнитного квантовых чисел в четырех первых периодах периодической таблицы Д. И. Менделеева приведены в табл. 4.1.1.

Таблица 4.1.1

Значения n, l, m_l и максимального числа электронов в периодах

| n | Название орбитали | l | $m_l = -l \dots 0 \dots l$ | Число орбиталей | Максимальное число электронов | |
|-----|-------------------|-----|----------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------|
| | | | | | на подуровне | на уровне |
| 1 | s | 0 | 0 | 1 | 2 | 2 |
| 2 | s | 0 | 0 | 1 | 2 | 8 |
| | p | 1 | -1, 0, 1 | 3 | 6 | |
| 3 | s | 0 | 0 | 1 | 2 | 18 |
| | p | 1 | -1, 0, 1 | 3 | 6 | |
| | d | 2 | -2, -1, 0, 1, 2 | 5 | 10 | |
| 4 | s | 0 | 0 | 1 | 2 | 32 |
| | p | 1 | -1, 0, 1 | 3 | 6 | |
| | d | 2 | -2, -1, 0, 1, 2 | 5 | 10 | |
| | f | 3 | -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 | 7 | 14 | |

Спиновое квантовое число m_s принимает только два значения: $-1/2$ и $+1/2$, характеризует внутреннее движение электрона – спин и связано с собственным магнитным моментом электрона, обусловленным его движением вокруг своей оси. Два электрона с противоположно направленными спинами $\uparrow\downarrow$ называют спаренными или антипараллельными, с одинаково направленными $\uparrow\uparrow$ – неспаренными или параллельными.

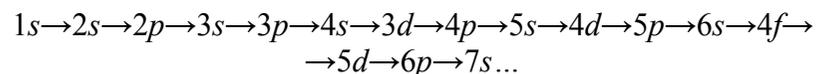
Распределение электронов в атомах элементов по атомным орбиталям (АО) определяется тремя положениями: принципом Паули, правилами Клечковского и Хунда.

Принцип Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.

Так как АО характеризуется тремя квантовыми числами n , l и m_l , то на одной орбитали могут находиться не более двух электронов, причем с противоположными спинами $\uparrow\downarrow$.

Так как количество орбиталей на данном подуровне равно числу значений m_l , т. е. $(2l + 1)$, то максимальное число электронов на этом подуровне согласно принципу Паули будет $2(2l + 1)$. Таким образом, на s -подуровне возможно 2 электрона ($2(2 \cdot 0 + 1) = 2$), на p -подуровне – 6 электронов, на d -подуровне – 10 электронов, на f -подуровне – 14 электронов. Поскольку число орбиталей данного энергетического уровня равно n^2 , емкость энергетического уровня составляет $2n^2$ электронов.

Правило Клечковского: увеличение энергии и соответственно заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$), а при равной сумме – в порядке возрастания главного квантового числа n . Согласно этому правилу заполнение электронами энергетических уровней и подуровней идет в такой последовательности:

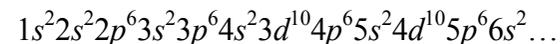


Исключения из правила Клечковского наблюдаются для атомов элементов с полностью или наполовину заполненными подуровнями:

- d -элементы: Cr $4s^1 3d^5$, Cu $3d^{10} 4s^1$, Nb $5s^1 4d^4$, Mo $5s^1 4d^5$, Ru $5s^1 4d^7$, Rh $5s^1 4d^8$, Pd $5s^0 4d^{10}$, Ag $5s^1 4d^{10}$, Pt $6s^1 5d^9$, Au $6s^1 5d^{10}$;
- все f -элементы.

Правило Хунда: устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально. Следовательно, орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону с противоположными спинами.

Распределение электронов в атоме записывается в виде *электронных формул* $n l^x$, где n – главное квантовое число (указывается цифрой), l – орбитальное квантовое число (буквенное обозначение), x – число электронов на данном подуровне. Последовательность заполнения электронами орбиталей различных электронных слоев можно представить следующим образом:



4.1.2. Периодическая система Д. И. Менделеева и изменение свойств элементов и их соединений

В 1869 г. Д. И. Менделеевым был открыт *периодический закон*, современная формулировка которого следующая: *свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов*. Наглядным выражением закона служит *периодическая система Д. И. Менделеева*.

Периодическая система – это естественная классификация элементов по электронным структурам атомов. Она состоит из периодов, групп и подгрупп. *Периодом* называется последовательный ряд элементов, размещенных в порядке возрастания заряда ядра атомов, электронная конфигурация которых изменяется от ns^1 до $ns^2 np^6$ (или до ns^2 у первого периода), где n – главное квантовое число внешней, заполняющейся электронами оболочки. Номер периода равен числу энергетических уровней атома и значению n внешнего энергетического уровня.

В системе 8 *групп*, что соответствует максимальному числу электронов на внешних уровнях. Группы делятся на *главные* и *побочные подгруппы*. Подгруппы включают в себя элементы с аналогичными электронными структурами (элементы-аналоги). s - и p -элементы составляют главные подгруппы (A); d - и f -элементы принадлежат к побочным подгруппам (B). В главных подгруппах номер группы соответствует числу электронов на внешнем энергетическом уровне. Эти электроны являются *ва-*

лентными (т. е. они участвуют в химическом взаимодействии). У элементов побочных подгрупп валентными могут быть электроны внешнего энергетического уровня и *d*-подуровня предпоследнего уровня.

Так как электронное строение элементов изменяется периодически, то, соответственно, периодически изменяются и свойства элементов, определяемые их электронным строением, такие как *энергия ионизации, размеры атомов, сродство к электрону, электроотрицательность, окислительно-восстановительные* и другие свойства.

Энергия ионизации ($I_{\text{ион}}$) – энергия, необходимая для отрыва электрона от свободного невозбужденного атома. В результате ионизации атомы превращаются в положительно заряженные ионы. Чем ниже значение энергии ионизации, тем выше восстановительная способность атома.

Энергия ионизации характеризует металлические свойства элементов. Наиболее характерное свойство металлов – отдача электронов при химическом взаимодействии. Поэтому чем меньше $I_{\text{ион}}$, тем более типичные металлические свойства проявляет элемент.

В пределах одной группы с увеличением порядкового номера $I_{\text{ион}}$ уменьшается, что связано с увеличением расстояния между внешним уровнем и ядром. $I_{\text{ион}}$ по периоду (слева направо) увеличивается. Минимальное значение $I_{\text{ион}}$ имеют щелочные металлы, максимальное – инертные газы.

Сродство к электрону количественно оценивается энергетическим эффектом, сопровождающим присоединение электрона к свободному атому. Наибольшее сродство к электрону имеют галогены и кислород, отрицательное значение этой величины имеют благородные газы и некоторые другие элементы.

Электроотрицательность (ЭО) – понятие, определяющее свойства связанных атомов. Эта величина характеризует способность данного атома смещать на себя элек-

тронную плотность атомов других элементов, с которыми он связан в химическом соединении.

Электроотрицательность элемента можно выразить полусуммой значений его энергии ионизации и сродства к электрону. Для практических целей удобнее пользоваться относительным значением электроотрицательности. В этом случае ЭО фтора принимается равной 4,0 (самое высокое значение относительной ЭО). Таблицы, в которых элементы располагаются в определенном порядке по значению их ЭО, позволяют определить направление смещения электронных плотностей между атомами в молекулах их соединений.

4.2. Химическая связь и типы взаимодействия молекул

4.2.1. Типы химической связи

Химическая связь – это взаимодействие атомов, обусловленное перекрыванием их электронных облаков и сопровождающееся уменьшением полной энергии системы.

В зависимости от характера распределения электронной плотности между взаимодействующими атомами различают три основных типа химической связи: ковалентную, ионную и металлическую.

Основные характеристики связи.

Энергия связи (E , кДж/моль) – количество энергии, выделяющееся при образовании химической связи. Чем больше энергия связи, тем устойчивее молекулы.

Длина связи – расстояние между ядрами химически связанных атомов.

Кратность связи определяется количеством электронных пар, связывающих два атома. С увеличением кратности связи длина связи уменьшается, а прочность ее возрастает.

Валентный угол – угол между воображаемыми линиями, которые можно провести через ядра связанных атомов. Валентный угол определяет геометрию молекул.

Дипольный момент возникает, если связь образована между атомами элементов с разной электроотрицательностью и служит мерой полярности молекулы.

Ковалентная связь образуется путем обобществления пары электронов двумя атомами. Особенности ковалентной химической связи являются ее направленность и насыщенность. *Направленность* обусловлена тем, что атомные орбитали имеют определенную конфигурацию и расположение в пространстве. Перекрывание орбиталей при образовании связи осуществляется по соответствующим направлениям. *Насыщенность* обусловлена ограниченными валентными возможностями атомов.

Различают ковалентную полярную и неполярную связь. *Ковалентная неполярная связь* образуется между атомами с одинаковой электроотрицательностью; обобществленные электроны равномерно распределены между ядрами взаимодействующих атомов. *Ковалентная полярная связь* образуется между атомами с различной электроотрицательностью; общие электронные пары смещены в сторону более электроотрицательного элемента.

Описание связей в молекуле основано на определении распределения электронной плотности вблизи ядра. Это трудная, а зачастую и неразрешимая задача. Поэтому на практике используют упрощенные методы – метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО).

Метод ВС рассматривает химическую связь как результат притяжения ядер двух атомов к одной или нескольким общим для них электронным парам.

Возможны два механизма образования ковалентной связи: 1) спаривание электронов двух атомов при условии противоположной ориентации их спинов (*обменный механизм*); 2) *донорно-акцепторное* взаимодействие, при котором общей становится электронная пара одного из атомов (донора) при наличии энергетически выгодной свободной орбитали другого атома (акцептора).

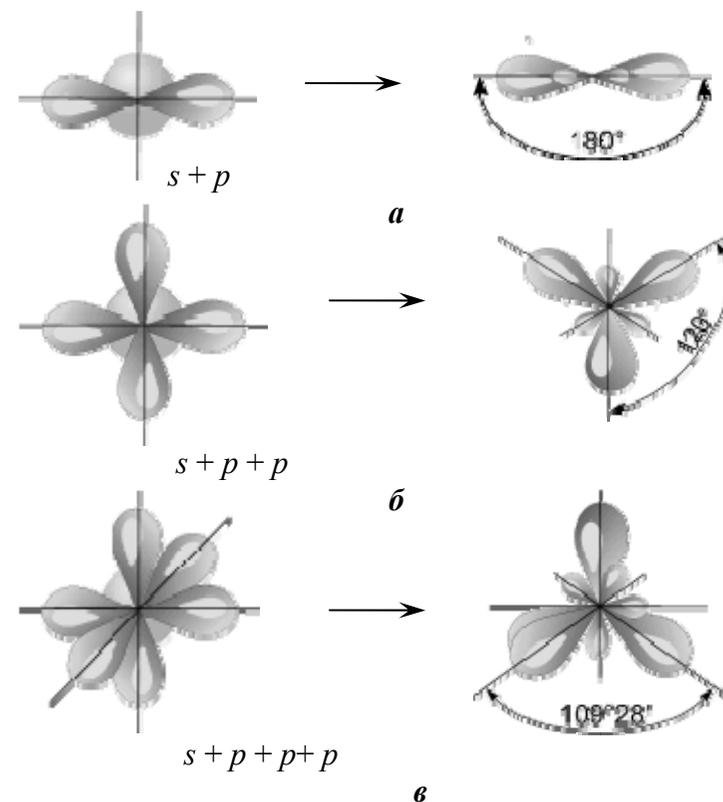


Рис. 4.2.1. Гибридизация атомных орбиталей:
 а – sp -, б – sp^2 -, в – sp^3 -гибридизация

Часто в образовании связи участвуют электроны разных подуровней, следовательно, орбитали разных конфигураций. В этом случае может происходить *гибридизация* (смешение) электронных облаков (орбиталей). Образуются новые, гибридные облака с одинаковой формой и энергией. Число гибридных орбиталей равно числу исходных. В гибридной АО электронная плотность смещается в одну сторону от ядра, поэтому при взаимодействии ее с АО другого атома происходит максимальное перекрывание, приводящее к повышению энергии связи.

Гибридизация АО определяет пространственную конфигурацию молекул.

Так, при смешении одной s -орбитали и одной p -орбитали образуются две гибридные орбитали, угол между которыми 180° , такой тип гибридизации называется sp -гибридизацией (рис. 4.2.1, а). Молекулы, в которых осуществляется sp -гибридизация, имеют линейную геометрию (C_2H_2 , BeF_2).

При смешении одной s - и двух p -орбиталей образуются 3 гибридные орбитали, угол между которыми составляет 120° . Такой тип гибридизации называется sp^2 -гибридизацией, ему соответствует образование плоской треугольной молекулы (BF_3 , C_2H_4) (рис. 4.2.1, б).

При смешении одной s - и трех p -орбиталей образуются четыре sp^3 -гибридные орбитали, угол между которыми $109^\circ 28'$. Форма такой молекулы является тетраэдрической (рис. 4.2.1, в). Примеры таких молекул – CCl_4 , CH_4 , $GeCl_4$.

При определении типа гибридизации необходимо также учитывать неподеленные электронные пары элемента. Например, кислород в молекуле воды (H_2O) имеет sp^3 -гибридизацию (4 гибридных орбитали), а химическая связь с атомами водорода образована двумя электронными парами.

Возможны также более сложные виды гибридизации с участием d - и f -орбиталей атомов.

Ионная связь представляет собой электростатическое взаимодействие отрицательно и положительно заряженных ионов в химическом соединении. Ее можно рассматривать как предельный случай ковалентной полярной связи. Такая связь возникает лишь в случае большой разности электроотрицательностей взаимодействующих атомов, например, между катионами s -металлов I и II групп периодической системы и анионами неметаллов VI и VII групп (LiF , $CsCl$, KBr и др.).

Так как электростатическое поле иона имеет сферическую симметрию, то ионная связь не обладает направленностью. Ей

также не свойственна насыщаемость. Все ионные соединения в твердом состоянии образуют ионные кристаллические решетки, в узлах которых каждый ион окружен несколькими ионами противоположного знака. Чисто ионной связи не существует. Можно говорить лишь о доле ионности связи.

Металлическая связь. В отличие от ковалентных и ионных соединений в металлах небольшое число электронов одновременно связывает большое число ядерных центров, а сами электроны могут перемещаться в металле. Таким образом, в металлах имеет место сильно нелокализованная химическая связь. Подробнее металлическая связь рассмотрена во второй части учебного пособия.

4.2.2. Межмолекулярное взаимодействие. Водородная связь

Межмолекулярное взаимодействие. Слабые взаимодействия между нейтральными молекулами, проявляющиеся на расстояниях, превосходящих размеры частиц, называются *силами Ван-дер-Ваальса*. В их основе лежит электростатическое взаимодействие молекулярных диполей. Энергия ван-дер-ваальсовых сил на 1–2 порядка ниже энергии химических связей. В зависимости от природы молекул выделяют три составляющие ван-дер-ваальсовых сил: ориентационную (диполь-дипольное, ион-дипольное взаимодействие), индукционную (диполь–неполярная молекула, ион–неполярная молекула) и дисперсионную (между неполярными молекулами).

Ориентационное взаимодействие проявляется между полярными молекулами, стремящимися занять такое положение, при котором их диполи были бы обращены друг к другу разноименными полюсами, вследствие чего наблюдается их взаимное притяжение.

Диполи могут воздействовать на неполярные молекулы, превращая их в индуцированные (наведенные) диполи. Между

постоянными и наведенными диполями возникает притяжение. Такое взаимодействие называется *индукционным*.

Дисперсионное взаимодействие возникает в результате взаимодействия микродиполей, образующихся за счет мгновенных смещений положительных и отрицательных зарядов в молекулах при движении электронов и колебании ядер. Дисперсионные силы действуют между любыми частицами. Для неполярных молекул дисперсионное взаимодействие является единственной составляющей ван-дер-ваальсовых сил (это, например, He, Ar, H₂, N₂ и др.).

Водородная связь. Химическая связь, образованная положительно поляризованным атомом водорода молекулы и электроотрицательным атомом другой или той же молекулы, называется *водородной связью*. Водородная связь между молекулами обозначается точками: H–F...H–F. Если водородная связь образуется между разными молекулами, она называется межмолекулярной (например, между молекулами фтороводорода, воды и др.), если связь образуется между двумя группами одной и той же молекулы, то она называется внутримолекулярной (например, в салициловом альдегиде, нитрофеноле).

Энергия водородной связи возрастает с увеличением электроотрицательности и уменьшением размеров электроотрицательных атомов. Поэтому наиболее прочные водородные связи возникают между атомами водорода и фтора, кислорода или азота. Энергия водородной связи имеет промежуточное значение между энергиями ковалентной связи и ван-дер-ваальсовых сил. Этой энергии достаточно, чтобы вызвать ассоциацию молекул, т. е. их объединение в димеры или полимеры.

Образование межмолекулярных водородных связей приводит к существенному изменению свойств веществ: повышению температур плавления и кипения, повышению вязкости, диэлектрической постоянной и др. Именно благодаря водородным связям вода имеет целый ряд аномальных свойств (высокая температура кипения, увеличение плотности при плавлении

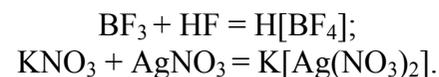
и др.), которым обязано само существование жизни на Земле. В белках, нуклеиновых кислотах и других органических соединениях, имеющих большое биологическое значение, водородная связь обеспечивает поперечное сшивание цепочечных молекул.

Образование водородных связей между молекулами и осуществление межмолекулярных взаимодействий возможно в случае пространственного соответствия структур двух молекул, т. е. *комплементарности*.

4.2.3. Комплексные соединения

Комплексными называются соединения высшего порядка, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию в растворе.

Комплексные соединения образуются при сочетании электронейтральных, насыщенных молекул (с позиции классического понятия «валентность») простых и сложных веществ. Например,



Структура комплексного соединения состоит из внутренней (координационной) и внешней сфер. Более тесно связанные частицы внутренней сферы называют комплексным ионом или комплексом. При написании координационной формулы эту часть комплексного соединения заключают в квадратные скобки.

Внутренняя сфера состоит из центральной частицы – *комплексобразователя* (иона или атома) и окружающих его *лигандов* (аддендов). Роль комплексобразователей чаще всего выполняют катионы переходных металлов, реже анионы или нейтральные молекулы. Лигандами могут быть кислотные остатки и ионы гидроксидов (Cl⁻, NO₃⁻, CN⁻, OH⁻ и др.), электронейтральные молекулы (H₂O, CO и др.), а также те и другие одновременно. Количество лигандов, располагающихся вокруг ком-

плексообразователя, называется *координационным числом* (к.ч.).

За пределами внутренней сферы находится внешняя сфера, содержащая положительно заряженные ионы, если комплексный ион заряжен отрицательно, и отрицательно заряженные ионы, если комплексный ион заряжен положительно. В случае незаряженной внутренней сферы внешняя сфера отсутствует.

Например, $K_2[PtCl_4]$: Pt^{2+} – комплексообразователь; Cl^- – лиганд; $[PtCl_4]^{2-}$ – комплексный ион, внутренняя координационная сфера; K^+ – внешняя координационная сфера; 4 – координационное число. Координационные числа комплексообразователей (центральных атомов) в растворах могут меняться в зависимости от их заряда:

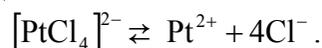
| | | | | |
|--------------------------|----|----|----|-----|
| Заряд центрального атома | +1 | +2 | +3 | +4. |
| Координационное число | 2 | 4 | 6 | 8. |

Для объяснения и расчета химической связи в комплексных соединениях существуют несколько теорий (метод валентных связей, теория кристаллического поля, метод молекулярных орбиталей), которые основаны на положениях квантовой химии.

При растворении ионы внешней сферы легко отщепляются, и комплексное соединение практически нацело диссоциирует на внутреннюю и внешнюю сферы:



Эта диссоциация называется *первичной*. Обратимый распад внутренней сферы комплексного соединения называют *вторичной* диссоциацией:



В результате вторичной диссоциации устанавливается равновесие, которое характеризуется константой равновесия, называемой *константой нестойкости* комплексного иона:

$$K = \frac{[Pt^{2+}][Cl^-]^4}{[[PtCl_4]^{2-}]}.$$

Чем меньше константа нестойкости, тем более устойчив данный комплексный ион.

Номенклатура комплексных соединений. Названия комплексных соединений составляют по следующим правилам:

1. Первым в именительном падеже называют анион, а потом в родительном – катион.

2. При составлении названия сначала перечисляют в порядке увеличения их сложности: лиганды-анионы, лиганды-молекулы, лиганды-катионы, а затем указывают центральный атом. Если центральный атом входит в состав комплексного катиона, то используют русское название элемента, а в скобках римскими цифрами указывают степень его окисления. Если центральный атом входит в состав комплексного аниона, то употребляют латинское название этого элемента, после него римской цифрой обозначают степень окисления, а в конце прибавляют суффикс «ат». Названия нейтральных комплексных частиц образуют так же, как и катионов, но комплексообразователь называют в именительном падеже, а степень его окисления не указывают, так как она определяется электронейтральностью комплекса.

3. К названиям лигандов-анионов прибавляют окончание «о» (Cl^- – хлоро, CN^- – циано). Названия нейтральных лигандов окончания «о» не имеют (вода – аква, NH_3 – аммин). Число лигандов указывают приставками: ди-, три-, тетра- и т. д., образованными от греческих числительных.

4.2.4. Агрегатное состояние вещества с позиций теории химической связи. Химическое строение твердого тела

В зависимости от условий вещества могут находиться в разных *агрегатных состояниях*: твердом, жидком, газообразном и плазменном.

В газообразном состоянии кинетическая энергия движения молекул велика по сравнению с энергией притяжения между ними. Поэтому в газах существует большая доля свободного объема, и молекулы практически не взаимодействуют друг с другом. Структура вещества в газообразном состоянии не упорядочена.

Конденсированные состояния вещества – твердое и жидкое – характеризуются небольшой долей свободного объема. Различие между жидкостями и твердыми веществами определяется, главным образом, степенью их внутренней упорядоченности. В жидкости молекулы свободно перемещаются в пространстве, хотя и находятся достаточно близко друг к другу. Так как расстояния между частицами значительно меньше, чем в газах, между ними возникают ван-дер-ваальсовы взаимодействия. В большинстве жидкостей наблюдается ближний порядок – число ближайших соседей у каждой молекулы и их взаимное расположение приблизительно одинаковы во всем объеме данной жидкости. Движение каждой отдельной молекулы в основном определяется влиянием ее ближних соседей.

Большинство химических элементов при обычных температурах являются твердыми. Твердые вещества могут находиться в аморфном или кристаллическом состояниях. *Аморфные* твердые тела не имеют упорядоченной структуры, подобно жидкостям у них наблюдается ближний порядок. В то же время аморфные твердые тела обладают механическими свойствами, сходными со свойствами кристаллов. Большинство твердых тел находится в *кристаллическом состоянии*, которое характеризуется дальним порядком, т. е. трехмерной периодичностью структуры по всему объему твердого тела. Такая структура называется *кристаллической решеткой*. При этом у большинства простых веществ наблюдается *аллотропия* – способность элемента существовать в различных формах (модификациях).

По характеру химической связи кристаллы делятся на молекулярные, ковалентные, ионные и металлические. В узлах *молекулярных* решеток находятся молекулы (H_2 , Cl_2 , Br_2 и др.). Они свя-

заны друг с другом межмолекулярными силами. К веществам с молекулярной решеткой принадлежат неметаллы (за исключением углерода и кремния), все органические соединения с неионной связью и многие неорганические соединения. Силы межмолекулярного взаимодействия слабее сил ковалентной связи, поэтому молекулярные кристаллы имеют небольшую твердость, легкоплавки и летучи.

В узлах *атомных* решеток находятся атомы, связанные между собой ковалентной связью. Веществ с атомной решеткой немного. К ним принадлежат, например, алмаз, кремний, германий и некоторые неорганические соединения. Эти вещества отличает высокая твердость, тугоплавкость, практическая нерастворимость в каких-либо растворителях. Такие их свойства обусловлены прочностью ковалентной связи.

В узлах *ионных* решеток располагаются, чередуясь, положительно и отрицательно заряженные ионы. Они связаны друг с другом силами электростатического притяжения. По прочности ионные решетки уступают атомным, но превышают молекулярные. Ионной решеткой обладают большинство солей и небольшое число оксидов. Ионные кристаллы имеют высокие температуры плавления, очень твердые, но хрупкие.

В узлах *металлических* решеток находятся катионы металла, между которыми свободно движутся общие для них электроны.

Молекулярные и атомные решетки присущи веществам с ковалентной связью, ионные – ионным соединениям, металлические – металлам и их сплавам.

4.3. Примеры решения задач

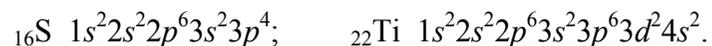
Пример 1

Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 16 и 22. Покажите распределение электронов этих атомов по квантовым (энергетическим) ячейкам.

Решение

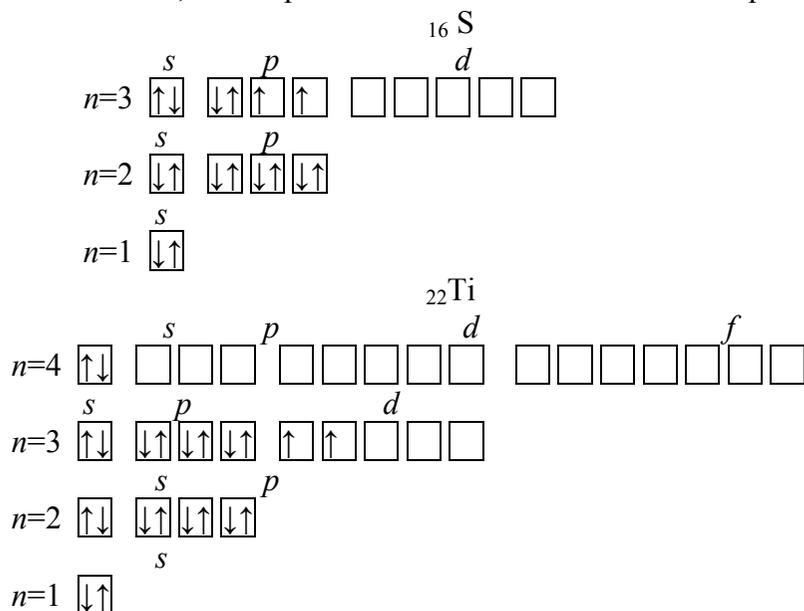
Чтобы составить электронную формулу атома любого элемента, следует знать номер данного элемента в периодической системе и выполнить требования основных положений, определяющих распределение электронов в атоме.

Так как число электронов в атоме равно его порядковому номеру в таблице Д.И. Менделеева, то для элементов № 16 (сера) и № 22 (титан) электронные формулы имеют вид:



Электронная структура атомов может быть изображена также в виде схем размещения электронов в квантовых (энергетических) ячейках, которые являются схематическим изображением атомных орбиталей; такое изображение называют *электронно-графической формулой*.

Квантовую ячейку обозначают в виде прямоугольника \square или линейки, а электроны в этих ячейках обозначают стрелками.



Пример 2

Какую высшую и низшую степень окисления проявляют мышьяк, селен и бром? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

Решение

Номер группы периодической системы, в которой находится элемент, равен высшей степени окисления его атома, которая может проявляться не у всех элементов данной группы (кислород, фтор). Для некоторых элементов (например, медь, серебро и др.) известны соединения, где они проявляют степень окисления большую, чем номер группы. Низшая степень окисления определяется тем условным зарядом, который приобретает атом при присоединении того количества электронов, которое необходимо для образования устойчивой восьмизлектронной оболочки ($ns^2 np^6$). Мышьяк, селен и бром находятся соответственно в V, VI, и VII A-группах и имеют структуру внешнего энергетического уровня $4s^2 4p^3$, $4s^2 4p^4$ и $4s^2 4p^5$.

Следовательно, степени окисления элементов:

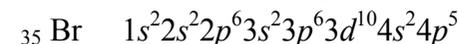
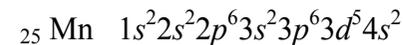
| Элемент | Степень окисления | | Соединения |
|---------|-------------------|--------|--|
| | высшая | низшая | |
| As | +5 | -3 | H_3AsO_4 , H_3As |
| Se | +6 | -2 | SeO_3 , Na_2Se |
| Br | +7 | -1 | KBrO_4 , KBr |

Пример 3

У какого из элементов четвертого периода – марганца или брома – сильнее выражены металлические свойства?

Решение

Электронные формулы данных элементов



Марганец – *d*-элемент VII группы, а бром – *p*-элемент VII группы. На внешнем энергетическом уровне у атома марганца –

два электрона, а у атома брома – семь. Атомы типичных металлов характеризуются наличием небольшого числа электронов на внешнем энергетическом уровне, следовательно, тенденцией терять эти электроны. Они обладают только восстановительными свойствами и не образуют элементарных отрицательных ионов. Элементы, катионы которых на внешнем энергетическом уровне содержат более трех электронов, обладают определенным сродством к электрону, следовательно, приобретают отрицательную степень окисления и даже образуют элементарные отрицательные ионы. Таким образом, марганец, как и все свободные металлы, обладает только восстановительными свойствами, тогда как для брома, проявляющего слабые восстановительные свойства, более свойственны окислительные функции. Общей закономерностью для всех групп, содержащих *p*- и *d*-элементы, является преобладание металлических свойств у *d*-элементов.

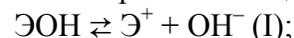
Для завершения внешней оболочки атому брома выгодно принять 1 электрон, а марганцу отдать два электрона. Следовательно, металлические свойства у марганца выражены сильнее, чем у брома.

Пример 4

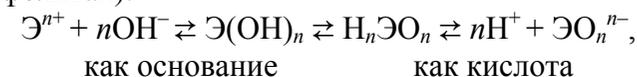
Как зависят кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов от степени окисления атомов элементов, их образующих? Какие гидроксиды называются амфотерными (амфолитами)?

Решение

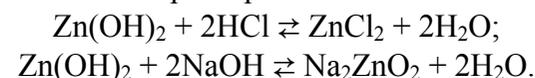
Если данный элемент проявляет переменную степень окисления и образует несколько оксидов и гидроксидов, то с увеличением степени окисления свойства последних меняются от основных к амфотерным и кислотным. Это объясняется характером электролитической диссоциации гидроксидов ЭОН, которая в зависимости от сравнительной прочности и полярности связей Э–О и О–Н может протекать по двум типам:



Полярность связей, в свою очередь, определяется разностью электроотрицательностей компонентов, размерами и эффективными зарядами атомов. Диссоциация по кислотному типу (II) протекает, если $E_{\text{ОН}^-} < E_{\text{ЭО}^-}$ (высокая степень окисления), и по основному типу, если $E_{\text{ОН}^-} > E_{\text{ЭО}^-}$ (низкая степень окисления). Если прочности связей О–Н и Э–О близки или равны, диссоциация гидроксида может одновременно протекать и по (I), и по (II) типам. В этом случае речь идет об амфотерных электролитах (амфолитах):



где Э – элемент, *n* – его положительная степень окисления. В кислой среде амфолит проявляет основной характер, а в щелочной среде – кислотный характер:

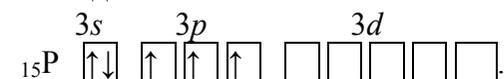


Пример 5

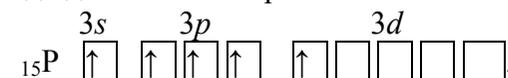
Какую валентность, обусловленную неспаренными электронами, может проявлять фосфор в нормальном и возбужденном состоянии?

Решение

Распределение электронов внешнего энергетического уровня фосфора $3s^23p^3$ (учитывая правило Хунда) по квантовым ячейкам имеет вид



Атомы фосфора имеют свободные *d*-орбитали, поэтому возможен переход одного *3s*-электрона в *3d*-состояние:



Таким образом, валентность фосфора в основном состоянии равна трем, а в возбужденном – пяти.

Пример 6

Какое строение имеют молекулы типа AB_n , если связь в них образуется за счет sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизации орбиталей атома A ?

Решение

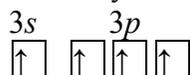
| Тип молекулы | Исходные орбитали атома | Тип гибридизации | Число гибридных орбиталей | Пространственная конфигурация молекулы |
|--------------|-------------------------|------------------|---------------------------|--|
| AB_2 | $s+p$ | sp | 2 | линейная |
| AB_3 | $s+p+p$ | sp^2 | 3 | треугольная |
| AB_4 | $s+p+p+p$ | sp^3 | 4 | тетраэдрическая |

Пример 7

Определите вид гибридизации электронных облаков и пространственную структуру молекулы $SiCl_4$.

Решение

В возбужденном состоянии структура внешнего энергетического уровня атома кремния следующая ($3s^1 3p^3$):



В образовании химических связей в атоме кремния участвуют электроны третьего внешнего энергетического уровня: один s - и три p -электрона. При образовании молекулы $SiCl_4$ возникают четыре гибридных электронных облака (sp^3 -гибридизация), расположенных в пространстве тетраэдрически.

Пример 8

Объясните закономерность увеличения температуры кипения в ряду бинарных соединений: NH_3 , HF , H_2O .

Решение

В данном ряду между молекулами помимо ван-дер-ваальсовых

сил действуют водородные связи, образованные между протоном H^+ и электроотрицательным элементом. Меньшую температуру кипения в аммиаке по сравнению с водой можно объяснить образованием менее прочных водородных связей. Во-первых, азот менее электроотрицателен, чем кислород, а во-вторых, азот в молекуле NH_3 имеет только одну неподеленную пару электронов, способную оттягивать протон от соседней молекулы (кислород имеет две неподеленные пары электронов).

Так как молекула HF содержит один атом H , который может использоваться для образования водородных связей, то, несмотря на большую электроотрицательность фтора по сравнению с кислородом и наличие у фтора трех неподеленных пар электронов, HF связан менее прочными водородными связями, чем H_2O .

Таким образом, в ряду $NH_3 \rightarrow HF \rightarrow H_2O$ в связи с увеличением прочности водородной связи растут температуры кипения этих соединений.

Пример 9

Укажите межмолекулярное взаимодействие (ориентационное, индукционное, дисперсионное, межмолекулярная водородная связь), которое имеет место при: а) растворении фтороводорода в воде, б) переходе кислорода в жидкое состояние.

Решение

а) В молекулах фтороводорода (HF) и воды (H_2O) атомы водорода связаны с атомами наиболее электроотрицательных элементов – фтора и кислорода, в связи с чем в этих молекулах наблюдается ковалентная полярная связь. Поэтому при растворении фтороводорода в воде между молекулами образуются водородные связи.

б) Так как молекулы кислорода (O_2) неполярные, между ними возможно лишь дисперсионное взаимодействие за счет возникновения мгновенных диполей.

Пример 10

Определите заряд комплексообразователя в комплексном соединении $K_4[Fe(CN)_6]$.

Решение

Внешняя сфера данного комплексного соединения состоит из четырех катионов калия (K^+), следовательно, ее общий заряд составляет (4+). Тогда заряд комплекса-аниона $[Fe(CN)_6]$ равен (4-), т. е. $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Рассчитаем степень окисления комплексообразователя:

$$x + 6 \cdot (-1) = -4; x = +2, \text{ т. е. } Fe^{2+}.$$

Пример 11

Назовите комплексные соли: $K_4[Fe(CN)_6]$,

$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$, $Ba[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

Решение

$K_4[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат (II) калия; $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ – хлорид хлоротриамминплатины (II); $Ba[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$ – тетрароданоdiamминхромат (III) бария; $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ – дихлородиаминоплатина.

4.4. Задачи для самостоятельного решения

61. Написать электронные формулы элементов, имеющих № 19, № 55. Какие электроны у них являются валентными?

62. Напишите электронные формулы частиц: Cl , Cl^- , Cl^{5+} .

63. Электронная формула атома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Укажите все возможные значения валентности элемента и семейство, к которому он относится.

64. Для атома с электронной формулой внешних электронов $4s^2 3d^{10} 4p^1$ укажите атомный номер элемента, число неспаренных электронов в основном состоянии атома.

65. Какие элементарные частицы образуют атом? Какие частицы являются нуклонами? Каковы массы и заряды этих частиц?

66. Для атома кремния написать электронную формулу; указать электронно-графическую формулу; для последнего электрона указать значения всех четырех квантовых чисел.

67. Для атома марганца написать электронную формулу; указать электронно-графическую формулу; для последнего электрона указать значения всех четырех квантовых чисел.

68. Электронная формула атома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Для соответствующего элемента укажите низшую валентность и формулы его возможных оксидов.

69. Формула валентных электронов атома $4s^1$. Для соответствующего элемента укажите номер его группы в периодической системе, подгруппу и высшую валентность. С какими из перечисленных ниже веществ взаимодействует оксид этого элемента: $NaOH$, HCl , CaO , $Zn(OH)_2$, SO_3 ?

70. Напишите электронные конфигурации атомов азота и брома и ионов N^{-3} и Br^{+5} .

71. Для атома криптона написать электронную формулу; указать электронно-графическую формулу; для последнего электрона указать значения всех четырех квантовых чисел.

72. Исходя из положения элементов в периодической системе, определите, какой из приведенных оксидов – CO_2 , Al_2O_3 , SO_2 , SO_3 , CaO является: а) ангидридом сильной кислоты, б) амфотерным?

73. Для атома мышьяка написать электронную формулу; указать электронно-графическую формулу; для последнего электрона указать значения всех четырех квантовых чисел.

74. Для атома молибдена написать электронную формулу; указать электронно-графическую формулу; для последнего электрона указать значения всех четырех квантовых чисел.

75. Для атома рублидия написать электронную формулу; указать электронно-графическую формулу; для последнего электрона указать значения всех четырех квантовых чисел.

76. Для атома германия написать электронную формулу; указать электронно-графическую формулу; для последнего

электрона указать значения всех четырех квантовых чисел.

77. Для атома селена написать электронную формулу; указать электронно-графическую формулу; для последнего электрона указать значения всех четырех квантовых чисел.

78. Для атома стронция написать электронную формулу; указать электронно-графическую формулу; для последнего электрона указать значения всех четырех квантовых чисел.

79. Для атома кобальта написать электронную формулу; указать электронно-графическую формулу; для последнего электрона указать значения всех четырех квантовых чисел.

80. Исходя из места в периодической системе, опишите химические свойства элемента с порядковым номером 23.

81. Опишите свойства элемента с электронной формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ (номера периода и группы, металлические свойства, окислительно-восстановительные свойства).

82. Элемент находится в II периоде, IV группе, главной подгруппе. Напишите его электронную формулу и охарактеризуйте свойства.

83. Почему число элементов в четырех первых периодах соответствует ряду чисел 2, 8, 18, 32?

84. Поясните, почему лантаноиды и актиноиды обладают сходными химическими свойствами на основании закономерностей электронного строения их атомов.

85. Почему химический символ водорода «H» обычно помещают в главной подгруппе I группы и в главной подгруппе VII группы?

86. По каким признакам различают *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы? Приведите по 2 элемента из каждого семейства.

87. Атомы каких элементов четвертого периода периодической системы образуют оксиды, отвечающие их высшей степени окисления $\text{Э}_2\text{O}_5$? Какой из этих элементов дает газообразное соединение с водородом? Составьте формулы кислот, отвечающих этим оксидам.

88. Какой вывод можно сделать о свойствах элемента по значению для него ионизационного потенциала и сродства к электрону? Как изменяются эти характеристики в периодах и группах?

89. Какие значения валентности может проявлять марганец, исходя из электронного строения?

90. Приведите примеры *p*-элементов, которые в виде простых веществ являются: а) металлами; б) неметаллами. Назовите гидроксиды элементов, относящихся к классу: а) кислот, б) оснований, в) проявляющих кислотно-основную двойственность. Какая взаимосвязь существует между электронным строением атома и проявляемыми им свойствами?

91. Как изменяются свойства оксидов и гидроксидов *s*- и *p*-элементов в периоде? Объясните причину и покажите различие в свойствах гидроксидов первого и предпоследнего элемента третьего периода.

92. Укажите основные черты различия в свойствах двух элементов: а) одного и того же периода: калия и брома; калия и меди; б) одной и той же группы: хлора и марганца.

93. Какую информацию о месте элемента в периодической системе можно получить, зная порядковый номер элемента? Покажите это на примере элементов с порядковыми номерами 20, 24, 25.

94. Что общего у элементов: а) одного периода; б) одной группы; в) одного семейства? Чем отличаются элементы, находящиеся в одной группе, но в разных подгруппах?

95. Укажите значения квантовых чисел *n* и *l* для внешних электронов в атомах элементов с порядковыми номерами 11, 14, 20, 23, 33.

96. Одинаковым значением какого квантового числа характеризуется совокупность электронов, которую называют электронным слоем? Сколько электронных слоев имеет атом, если для его внешних электронов: а) $n=3$; б) $n=6$? Приведите примеры.

97. Что характеризует относительная электроотрицательность, и как она изменяется с увеличением порядкового номера элемента? Назовите элементы, имеющие максимальное и минимальное значения электроотрицательности.

98. На каком основании а) марганец и хлор, б) титан и кремний расположены в одной группе периодической системы? Почему они находятся в разных подгруппах?

99. У какого из элементов: а) сурьмы или азота; б) углерода или германия ярче выражены неметаллические свойства? Ответ мотивировать.

100. Электронная формула валентных электронов атома некоторого элемента $\dots 3s^2 3p^4$. Определите номера группы и периода, в которых стоит этот элемент. Назовите его и укажите формулы оксида и гидроксида, соответствующих высшей степени окисления.

101. Какой тип связи и почему проявляется в соединениях: F_2 , HF, RbCl, H_2O ?

102. Изобразите перекрывание атомных орбиталей в молекуле ацетилена. Каков тип гибридизации углерода?

103. Сколько неспаренных электронов может иметь атом хлора в нормальном и возбужденном состоянии? Распределите эти электроны по квантовым ячейкам. Чему равна валентность хлора, обусловленная неспаренными электронами?

104. Объяснить закономерность изменения длины связи между водородом и элементом в молекулах HF (0,092 нм), HCl (0,128 нм), HBr (0,142 нм), HI (0,162 нм).

105. Объяснить закономерность изменения энергии (кДж/моль) связи между водородом и элементом в молекулах HF (561,5), HCl (427,2), HBr (359,9), HI (294,3).

106. Фосфор образует соединения с водородом, хлором, калием. Какие из связей наиболее и наименее полярны? В сторону какого атома смещается в каждом случае электронная плотность?

107. Каковы типы связей в соединениях $CHCl_3$, CO, $NiCl_2$, H_2SiO_3 , KOH? Ответ обосновать.

108. Исходя из величины разностей электроотрицательностей приведенных пар элементов указать, какие из них образуют ионные соединения: Li (1,6) – Si (1,8); Mg (1,2) – Cl (3,5); Be (1,5) – S (3,0); Ca (1,0) – P (2,5).

109. Из перечисленных ниже соединений выберите те, форма молекул которых а) плоская, б) тетраэдрическая: CS_2 , H_2O , BF_3 , CCl_4 . Ответ поясните.

110. Сравните ковалентную и водородную связи. Отличаются ли они по длине, энергии и другим характеристикам?

111. Если сравнивать температуры кипения водородных соединений элементов главной подгруппы VI группы, то видна аномалия в поведении H_2O . Почему вещество с самой маленькой молекулярной массой имеет самую высокую температуру кипения?

112. Приведите примеры соединений с внутримолекулярной водородной связью и влияния этой связи на их свойства.

113. Какие свойства воды можно объяснить только наличием водородной связи? Ответ поясните.

114. Между молекулами каких попарно взятых веществ возникает водородная связь: а) HF и H_2O ; б) H_2 и H_2O ; в) C_2H_5OH и H_2O ; г) C_2H_5OH и C_2H_5OH ? Ответ пояснить.

115. Укажите межмолекулярное взаимодействие (ориентационное, индукционное, дисперсионное), которое имеет место при: а) растворении этилового спирта в воде; б) переходе азота в жидкое состояние.

116. Составьте из предложенных ниже химических элементов формулы веществ с а) ионным; б) ковалентным типом связи: Cl, C, Si, K, F, H, O. Какое из веществ будет образовывать водородные связи?

117. Изобразить электронное строение молекулы $BeBr_2$ методом ВС. Указать тип гибридизации атомных орбиталей и геометрию молекулы.

118. Какую химическую связь называют ионной? Чем она отличается от ковалентной? Выберите из нижеуказанных со-

единений вещества с ионным типом связи и напишите уравнения превращения соответствующих ионов в нейтральные атомы: HBr , CaBr_2 , SO_2 , Na_2O , CsCl .

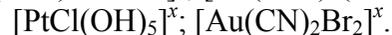
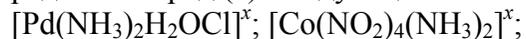
119. Какой тип гибридизации электронных облаков в молекулах BeH_2 , SiH_4 , CS_2 , BBr_3 ? Какую пространственную конфигурацию имеют эти молекулы?

120. Из предложенных веществ: H_2O , Cl_2 , He , NH_3 , CH_4 , выберите соединения, неспособные к ориентационному и индукционному взаимодействиям.

121. Определите степень окисления комплексообразователя и заряд комплексного иона в соединениях $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$; $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. Назовите эти соединения.

122. Составьте уравнения электролитической диссоциации веществ $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$; $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$; $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]$. Чему равны координационное число и степень окисления комплексообразователя?

123. Определите заряд (x) следующих ионов:



Степени окисления: Pd^{+2} ; Co^{+3} ; Pt^{+4} ; Au^{+3} . Напишите формулы соединений, содержащих эти комплексные ионы. Назовите каждое из полученных соединений.

124. Напишите формулы веществ: хлорид оксалатотетраамминхрома (III), гексафторосиликат натрия, гидроксид тетраамминмеди (II). Укажите значения степеней окисления и координационных чисел комплексообразователей.

125. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователя в комплексных соединениях $\text{K}_2[\text{HgBr}_4]$; $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{OH})_2$; $[\text{PtCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$? Назовите эти соединения.

126. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователя в комплексных соединениях $\text{K}_4[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$; $\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$; $\text{K}_6[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$?

127. Для каких из приведенных молекул и ионов харак-

терны свойства лигандов, а для каких – комплексообразователей: H_2O , OH^- , F^- , NH_3 , NH_4^+ , CO , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ? Приведите примеры комплексных соединений с указанными частицами.

128. Определите заряд иона комплексообразователя и комплексного иона в соединениях $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$; $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$; $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Назовите эти соединения.

129. Составьте уравнения электролитической диссоциации веществ: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_4$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$; $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$. Чему равны координационные числа комплексообразователей?

130. Напишите координационные формулы комплексных соединений хрома, имеющих состав $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{KCN}$; $\text{CrBr}_3 \cdot \text{KBr} \cdot 2\text{NH}_3$. Назовите записанные соединения.

131. Определите координационное число хрома в соединениях $\text{Li}_3[\text{Cr}(\text{NO}_3)_6]$; $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$; $[\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_3]$; $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})\text{Br}_3(\text{NH}_3)_2]$. Назовите эти вещества.

132. Используя в качестве лигандов CN^- , напишите комплексы с Fe^{3+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} . Укажите названия этих соединений.

133. Составьте координационные формулы семи комплексных соединений, которые можно получить из сочетания частиц Co^{+3} ; NH_3 ; NO_2^- ; K^+ (координационное число кобальта равно 6).

134. Какие комплексные соединения называют катионными, анионными, нейтральными? К каким из них относятся следующие соединения: $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $[\text{PtBr}_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $[\text{CrOH}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Pb}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$? Назовите эти соединения.

135. Определите заряд комплексного иона и допишите ион внешней сферы, после чего назовите каждое из полученных соединений: $[\text{Co}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$, $[\text{Co}^{2+}(\text{CN})_4]$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $[\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

136. Иодид серебра растворяется в KCN и не растворяется в аммиаке. Напишите уравнение соответствующих реакций.

137. Что называется константой нестойкости комплексного иона? Напишите выражения констант нестойкости для комплексных ионов: $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

138. Назовите комплексные соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_3$. Чему равна степень окисления и координационное число комплексообразователя?

139. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений кобальта: $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$; $\text{CoBr}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водных растворах. Координационное число кобальта (III) равно 6. Назовите эти соединения.

140. Приведите по два примера катионных, анионных и нейтральных комплексных соединений. Укажите, чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователя в каждом из них. Назовите эти соединения.

Контрольные вопросы

1. Какое уравнение является основным уравнением квантовой механики?

2. Что называют атомной орбиталью?

3. Какие квантовые числа определяют размер, форму и ориентацию в пространстве электронного облака?

4. Чем определяется и чему равно число АО на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-энергетических подуровнях?

5. Дайте современную формулировку периодического закона. Какова структура периодической системы? Что определяет число периодов, групп и подгрупп?

6. Что называют энергией ионизации? Какие свойства атомов она характеризует?

7. Что называют сродством атома к электрону? Для каких элементов эта величина имеет наибольшее положительное значение и для каких – отрицательное значение?

8. Что называют абсолютной и относительной электроотрицательностью? Как по значению этой величины можно судить о направлении смещения электронной плотности при образовании связей?

9. Дайте определения энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности.

10. Приведите основные характеристики химической связи.

11. Между атомами каких элементов возникает ковалентная неполярная связь, ковалентная полярная связь и ионная связь? Укажите основные свойства ковалентной и ионной связи.

12. Что такое гибридизация атомных орбиталей и как она определяет пространственную конфигурацию молекул?

13. Как осуществляется металлическая связь? Какими свойствами она обладает?

14. Какова природа сил Ван-дер-Ваальса? Перечислите три составляющие этих сил. Какой вид межмолекулярного взаимодействия является универсальным и действует между любыми частицами?

15. Какая связь называется водородной?

16. Какие соединения называют комплексными? Как происходит их диссоциация?

17. В каких агрегатных состояниях может находиться вещество? В чем особенность аморфного и кристаллического состояния твердого вещества?

18. Классифицируйте кристаллические решетки в зависимости от характера химической связи. Как отличаются свойства веществ с различным типом кристаллических решеток?

5. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

5. 1. Основные понятия

Превращения одних видов энергии и работы в другие изучает наука **термодинамика**.

Раздел термодинамики, изучающий обмен энергией и массой между химическими системами, называют **химической термодинамикой**.

Совокупность веществ, находящихся во взаимодействии, мысленно выделенная из окружающей среды, называется **системой**.

В зависимости от характера взаимодействия системы с окружающей средой различают открытые, закрытые и изолированные системы. *Открытой* системой называется система, которая может обмениваться энергией и массой с окружающей средой. *Закрытой* системой называется система, которая может обмениваться с окружающей средой только энергией. *Изолированной* системой называется система постоянного объема, в которой не происходит обмена с окружающей средой ни массой, ни энергией.

Отдельная часть системы, отделенная от других ее частей хотя бы одной поверхностью раздела, называется **фазой**. Система, состоящая из веществ, находящихся в одной фазе, называется **гомогенной**. Система, состоящая из веществ, находящихся в разных фазах, и имеющая хотя бы одну поверхность раздела, называется **гетерогенной**.

Для характеристики внутреннего состояния вещества в химической термодинамике используют **термодинамические функции состояния**. Функции состояния обладают общим свойством: изменение любой из них зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от того, каким именно способом это изменение осуществилось.

В рамках изучения дисциплины химии оперируют, в ос-

новном, следующими функциями состояния: внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), свободная энергия Гиббса (G), свободная энергия Гельмгольца (F).

Каждая из функций «отвечает» за одну из сторон характеристики состояния вещества или процесса, а совокупность значений всех функций позволяет провести полный термодинамический анализ химического превращения.

5.2. Первый закон термодинамики. Энтальпия

Внутренняя энергия (U) – запас энергии системы, складывающийся из кинетической энергии движения составляющих ее частиц (молекул, атомов и др.) и потенциальной энергии их взаимодействия. Таким образом, U – это весь запас энергии системы, кроме потенциальной энергии ее положения и кинетической энергии всей системы в целом.

Изменение внутренней энергии (ΔU) можно определить, пользуясь законом сохранения энергии (**1-й закон термодинамики**): *теплота, подведенная к системе, расходуется на изменение внутренней энергии и работу против внешних сил*. В качестве работы учитывают, в основном, работу газа против внешнего давления (расширение газа):

$$Q = \Delta U + A, \quad (5.2.1)$$

где Q – количество сообщенной системе теплоты; A – суммарная работа, совершенная системой ($A_{1-2} = \int PdV$); $\Delta U = U_2 - U_1$ – изменение внутренней энергии.

Большинство процессов протекает при постоянном давлении ($P = \text{const}$). При этом

$$A_{1-2} = P(V_2 - V_1), \quad (5.2.2)$$

а

$$\Delta Q = \Delta U + A = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1). \quad (5.2.3)$$

Введя обозначение

$$U + PV = H,$$

получим

$$\Delta Q = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (5.2.4)$$

где H – функция состояния, которую называют *энтальпией системы*.

Таким образом, изменение энтальпии для реакций, происходящих при постоянном давлении, равно количеству теплоты, выделяющейся или поглощающейся данной системой.

5.3. Термохимия

Раздел химической термодинамики, посвященный изучению тепловых эффектов химических реакций, называется термохимией.

Тепловым эффектом химической реакции называется количество энергии, выделяемое или поглощаемое системой в ходе реакции при условии, что

- а) в системе имеет место только работа расширения;
- б) температура продуктов реакции и исходных веществ одинакова;
- в) $V = \text{const}$ или $P = \text{const}$.

Уравнение химической реакции, в котором приведено значение теплового эффекта этой реакции (Q) и указаны агрегатные состояния реагентов и продуктов, называется *термохимическим*.

Химические реакции, протекающие с выделением теплоты в окружающую среду, называются *экзотермическими* ($Q > 0$). Химические реакции, протекающие с поглощением теплоты из окружающей среды, называются *эндотермическими* ($Q < 0$).

В термодинамике изменение энергетического состояния системы описывается величиной энтальпии H . Абсолютное значение энтальпии определить нельзя, поэтому в химической термодинамике оперируют значениями *изменения энтальпии*:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{кон}} - \Delta H_{\text{исх}},$$

где $\Delta H_{\text{кон}}$ – конечное, а $\Delta H_{\text{исх}}$ – исходное энергетическое состояние системы. Положительное значение ΔH получается в том случае, когда $\Delta H_{\text{кон}} > \Delta H_{\text{исх}}$, т. е. когда система поглощает энергию в ходе процесса (эндотермический процесс). В случае, когда система выделяет энергию (экзотермический процесс), т. е. когда $\Delta H_{\text{кон}} < \Delta H_{\text{исх}}$, ΔH имеет отрицательное значение. Соответственно

$$\Delta H = -Q. \quad (5.2.5)$$

Для сравнения свойств термодинамических систем введено понятие «стандартное состояние», за которое принимается такое физическое состояние вещества, в котором оно существует при давлении 101,3 кПа и данной температуре. Величины, относящиеся к стандартному состоянию, называются стандартными и записываются с верхним индексом «⁰». В термодинамике чаще всего стандартные величины приводятся при температуре 298 К.

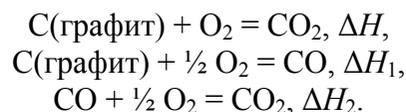
Для расчета стандартной энтальпии реакции используются значения стандартных энтальпий образования веществ. *Стандартной теплотой (энтальпией) образования сложного вещества* ($\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль) называется количество энергии (теплоты), выделяемое или поглощаемое при образовании одного моля сложного вещества из простых при стандартных условиях ($P = 1,013 \cdot 10^5$ Па и $T = 298$ К). Значения стандартных энтальпий образования веществ приведены в справочниках. Стандартные энтальпии образования простых веществ (O_2 , C, Na, Cl_2 и др.), устойчивых при стандартных условиях, условно приняты равными нулю.

В основе термохимических расчетов лежит *закон Гесса и следствия из него*.

Закон Гесса: тепловой эффект химической реакции не зависит от того, протекает ли реакция в одну или несколько стадий, а определяется только начальным и конечным состоянием реагирующих веществ.

Следствие 1 из закона Гесса: сумма энтальпий двух или более промежуточных стадий при переходе от исходного состояния к конечному состоянию равна энтальпии реакции, которая непосредственно ведет от исходного к конечному состоянию системы.

В качестве примера рассмотрим процесс образования CO_2 . Диоксид углерода можно получить двумя способами: сжиганием углерода в кислороде сразу до диоксида углерода или получая сначала оксид углерода.



Оба пути имеют одинаковое начальное и одинаковое конечное состояния, поэтому имеет место равенство:

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

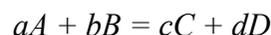
Применение закона Гесса равносильно сложению термодимических уравнений. Тепловой эффект стадии образования оксида углерода ΔH_1 не может быть определен экспериментально, так как эта реакция неосуществима в чистом виде. Однако, пользуясь законом Гесса, можно рассчитать тепловой эффект реакции на основе экспериментально определяемых ΔH и ΔH_2 :

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

Следствие 2 из закона Гесса: тепловой эффект реакции (стандартная энтальпия химической реакции $\Delta_r H^0_{298}$) равен разности между суммой стандартных энтальпий образования продуктов реакции и суммой стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических количеств всех веществ и их агрегатных состояний.

$$\Delta_r H^0_{298} = \sum(n_{\text{прод.}} \cdot \Delta_f H^0_{298 \text{ прод.}}) - \sum(n_{\text{исх.в-в}} \cdot \Delta_f H^0_{298 \text{ исх.в-в}}).$$

Для реакции

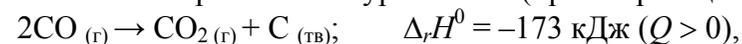


можно записать:

$$\Delta_r H^0_{298} = [c \cdot \Delta_f H^0_{298}(C) + d \Delta_f H^0_{298}(D)] - [a \cdot \Delta_f H^0_{298}(A) + b \cdot \Delta_f H^0_{298}(B)].$$

Следствие 3 из закона Гесса (Закон Лавуазье – Лапласа): тепловые эффекты прямой и обратной реакции (изменение энтальпий) численно равны, но противоположны по знаку.

Например, разложение оксида углерода (II) с образованием углекислого газа протекает по уравнению (прямая реакция):



(обратная реакция):



Из вышеприведенного примера видно, что при разложении оксида углерода (II) с образованием углекислого газа поглощается столько же теплоты, сколько выделяется при его образовании.

5.4. Энтропия. Энергия Гиббса

Второй термодинамической функцией состояния является **энтропия** – функция, ответственная за неупорядоченность состояния данной химической системы: чем большей хаотичностью и беспорядком (т. е. большей неупорядоченностью) характеризуется данная система, тем больше величина энтропии. Энтропия обозначается латинской буквой S и измеряется в Дж/К.

Второй закон термодинамики заключается в утверждении о том, что все самопроизвольно протекающие процессы сопровождаются увеличением суммарной энтропии системы и ее окружения. Иными словами, в любой изолированной системе с течением времени происходит возрастание степени беспорядка (энтропии).

Энтропия пропорциональна так называемой термодинамической вероятности W , определяемой через число микросостояний, с помощью которых можно осуществить данное макросостояние, согласно формуле Больцмана

$$S = k \ln W,$$

где k – константа Больцмана.

Так как энтропия является функцией состояния системы, ее изменение в процессе химической реакции также можно определить по следствию из закона Гесса. Обычно вычисляют стандартное изменение энтропии $\Delta_r S^0$, используя таблицы термодинамических величин, в которых приведены стандартные энтропии веществ при $T = 298 \text{ K}$:

$$\Delta_r S^0_{298} = \sum(n_{\text{прод.}} \cdot f S^0_{\text{прод.}}) - \sum(n_{\text{исх.в-в}} \cdot f S^0_{\text{исх.в-в}}).$$

В изолированной системе знак изменения энтропии является критерием направленности самопроизвольного процесса: если $\Delta_r S > 0$, то возможно самопроизвольное протекание процесса в прямом направлении; если $\Delta_r S < 0$, прямой процесс термодинамически невозможен, самопроизвольно может протекать лишь обратный процесс; если $\Delta_r S = 0$, система находится в состоянии термодинамического равновесия.

В закрытых системах в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях критерием направленности самопроизвольного процесса является знак изменения энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала – ΔG) или энергии Гельмгольца (изохорно-изотермического потенциала – ΔF) в системе. Изменения соответствующих функций определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S; \\ \Delta F &= \Delta U - T\Delta S. \end{aligned}$$

Химическая реакция *принципиально возможна* в изобарно-изотермических условиях, если энергия Гиббса уменьшается, т. е. $\Delta G < 0$. Если $\Delta G > 0$, прямой процесс термодинамически невозможен, возможен процесс в обратном направлении. Равенство $\Delta G = 0$ является условием химического равновесия. Соответственно, изохорно-изотермический процесс возможен при $\Delta F < 0$, невозможен при $\Delta F > 0$, система находится в термодинамическом равновесии при $\Delta F = 0$.

Стандартную энергию Гиббса реакции как функцию состояния рассчитывают по следствию из закона Гесса:

$$\Delta_r G^0_{298} = \sum(n_{\text{прод.}} \cdot \Delta_f G^0_{298 \text{ прод.}}) - \sum(n_{\text{исх.в-в}} \cdot \Delta_f G^0_{298 \text{ исх.в-в}}).$$

Значения стандартных энергий Гиббса образования химических соединений ($\Delta_f G^0_{298}$) приведены в таблицах термодинамических величин. $\Delta_f G^0_{298}$ простых веществ в стандартных состояниях и устойчивых модификациях равны нулю.

5.5. Примеры решения задач

Пример 1

Вычислите тепловой эффект образования NH_3 из простых веществ при стандартном состоянии по тепловым эффектам реакций:



Решение

Запишем уравнение реакции, тепловой эффект которой необходимо определить:



Из закона Гесса следует, что термохимические уравнения можно складывать, вычитать и умножать на численные множители. Воспользуемся этим выводом и скомбинируем уравнения (1) и (2) таким образом, чтобы получить искомое уравнение (3).

В уравнения (1) и (2) входят $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ и O_2 , которые не входят в уравнение (3), поэтому, чтобы исключить их из уравнений (1) и (2), умножим уравнение (1) на 3 (так как в уравнении (1) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ и O_2 в 3 раза меньше, чем в уравнении (2)) и вычтем из него (2) (при этом NH_3 и N_2 окажутся в нужных частях искомого уравнения):



После преобразования уравнения (4) и деления его на 4 получаем искомое уравнение (3). Аналогичные действия проводим с соответствующими тепловыми эффектами:

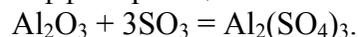
$$\frac{3 \cdot \Delta_r H_1^0 - \Delta_r H_2^0}{4} = \Delta_r H_3^0.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \Delta_r H_3^0 = \Delta_f H_{298}^0(\text{NH}_3) &= \frac{-571,68 \cdot 3 - (-1530,28)}{4} = \\ &= -46,19 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Пример 2

Найти тепловой эффект реакции



Решение

По таблице находим стандартные энтальпии образования веществ:

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = -3442,2 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{SO}_3) = -396,1 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1676,0 \text{ кДж/моль.}$$

Используя следствие из закона Гесса, запишем выражение для стандартного изменения энтальпии этой реакции:

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

$$\Delta_r H_{298}^0 = -3442,2 - (-1676 - 3 \cdot 396,1) = -577,9 \text{ кДж.}$$

Так как $\Delta_r H^0 < 0$, реакция экзотермическая.

Пример 3

Определить количество теплоты, необходимое для получения 1 кг извести по реакции



если энтальпии образования карбоната кальция, оксида кальция и углекислого газа соответственно равны

$$-1207,0; -635,0; -393,5 \text{ кДж/моль.}$$

Решение

По следствию из закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \Delta_f H_{298}^0(\text{CaO}) + \Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) - \Delta_f H_{298}^0(\text{CaCO}_3); \\ \Delta_r H^0 &= -635,5 - 393,5 + 1207,0 = 178,0 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Следовательно, для получения 1 моля извести (исходя из уравнения реакции) необходимо 178,0 кДж теплоты. По условию задачи нужно получить 1 кг (10^3 г) извести, что составляет

$$n = m/M = 10^3/56 = 17,9 \text{ моля CaO,}$$

где $M = 56$ г/моль – молярная масса CaO.

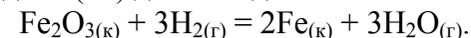
Для получения 1 моля CaO необходимо 178,0 кДж теплоты, а для получения 17,9 моля извести – x кДж.

Отсюда $x = 178,0 \cdot 17,9 = 3186$ кДж.

Таким образом, для получения 1 кг извести необходимо затратить 3186 кДж теплоты.

Пример 4

Установить, возможно ли при температуре 1000 К восстановление оксида Fe(III) до свободного металла по уравнению



Зависимостью $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ от температуры пренебречь.

Решение

Критерием, определяющим направление самопроизвольного протекания химических процессов в закрытых системах, служит энергия Гиббса. Энергия Гиббса химической реакции равна $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$.

В таблицах находим значения $\Delta_f H_{298}^0$ и S_{298}^0 для веществ, участвующих в реакции:

| Вещество | $\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль | S_{298}^0 , Дж/(моль·К) |
|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к})$ | -821,3 | 89,8 |
| $\text{H}_2(\text{г})$ | 0 | 130,6 |
| $\text{Fe}(\text{к})$ | 0 | 27,15 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ | -241,7 | 188,8 |

По следствию из закона Гесса рассчитаем стандартные энтальпию и энтропию реакции:

$$\Delta_r H^0 = 2 \cdot \Delta_f H^0_{298}(\text{Fe}) + 3 \cdot \Delta_f H^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) - (\Delta_f H^0_{298}(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3 \cdot \Delta_f H^0_{298}(\text{H}_2)),$$

$$\Delta_r H^0 = 3 \cdot (-241,7) + 821,3 = 96,2 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r S^0 = 2 \cdot fS^0_{298}(\text{Fe}) + 3 \cdot fS^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) - (fS^0_{298}(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3 \cdot fS^0_{298}(\text{H}_2)),$$

$$\Delta_r S^0 = (2 \cdot 27,15 + 3 \cdot 188,8) - (89,8 + 3 \cdot 130,6) = 139,1 \text{ Дж/К}.$$

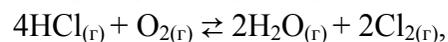
Рассчитаем энергию Гиббса при 1000 К:

$$\Delta_r G_{1000} = 96,2 \cdot 10^3 - 1000 \cdot 139,1 = -42,9 \cdot 10^3 \text{ Дж} = -42,9 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta_r G_{1000} < 0$, прямой процесс термодинамически возможен, т. е. возможно восстановление $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к})$ водородом для получения свободного металла при 1000 К.

Пример 5

При какой температуре наступает равновесие системы



если тепловой эффект реакции $\Delta_r H^0 = -114,4 \text{ кДж}$,

$$fS^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) = 188,8 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)},$$

$$fS^0_{298}(\text{HCl}) = 186,7 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)},$$

$$fS^0_{298}(\text{O}_2) = 205 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}, \quad fS^0_{298}(\text{Cl}_2) = 223 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Зависимостью $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ от температуры пренебречь.

Решение

В состоянии химического равновесия $\Delta_r G = 0$. Так как $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = 0$, $\Delta_r H = T\Delta_r S$, отсюда $T = \Delta_r H / \Delta_r S$.

Рассчитаем $\Delta_r S^0$ для этой реакции:

$$\Delta_r S^0 = 2 \cdot fS^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) + 2 \cdot fS^0_{298}(\text{Cl}_2) - 4 \cdot fS^0_{298}(\text{HCl}) - S^0_{298}(\text{O}_2);$$

$$\Delta_r S^0 = 2 \cdot 188,8 + 2 \cdot 223 - 4 \cdot 186,7 - 205 = -128,2 \text{ Дж/К} = 0,128 \text{ кДж/К}.$$

$$T = -114,4 / -0,128 = 891 \text{ К}.$$

Таким образом, равновесие наступит при $T = 891 \text{ К}$.

5.6. Задачи для самостоятельного решения

141. На разложение некоторого количества оксида меди (II) было затрачено 12,8 кДж теплоты. При этом образовалось 5,0 г меди. Определить энтальпию образования оксида меди.

Ответ: $-163,8 \text{ кДж/моль}$.

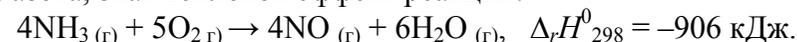
142. При сжигании графита образовался оксид углерода (IV) массой 8,86 г. Изменение энтальпии этой реакции $\Delta_r H^0_{298} = -79,2 \text{ кДж}$. Вычислите стандартную энтальпию образования CO_2 .

Ответ: $-393,3 \text{ кДж/моль}$.

143. Написать термохимическое уравнение реакции растворения оксида меди (II) в соляной кислоте. Сколько тепла выделяется при растворении 100 г оксида?

Ответ: $\Delta_r H^0_{298} = -5,6 \text{ кДж}$; выделится 7 кДж тепла.

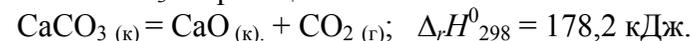
144. Рассчитать стандартную энтальпию образования оксида азота, зная тепловой эффект реакции:



Сколько тепла выделится (поглотится) при сгорании 25 г аммиака?

Ответ: 90,3 кДж/моль; 333 кДж.

145. Сколько тепла выделится (поглотится) при разложении 200 г CaCO_3 по реакции



Ответ: 356,4 кДж.

146. Разложение гремучей ртути при взрыве идет по уравнению



Определить количество теплоты, выделившейся при взрыве 1,5 кг $\text{Hg}(\text{ONC})_2$.

Ответ: 1919 кДж.

147. При взаимодействии 3 молей оксида азота (I) с аммиаком образуются азот и пары воды. При этом выделяется

877,7 кДж тепла. Написать термохимическое уравнение этой реакции и вычислить энтальпию образования оксида. Сколько тепла выделится при условии, что масса оксида азота составляет 50 г?

Ответ: $\Delta_f H^0_{298}(\text{N}_2\text{O}) = 81,4 \text{ кДж}; 332 \text{ кДж}.$

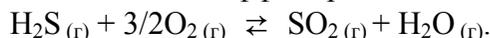
148. Чему равно изменение энтальпии реакции разложения бертолетовой соли



Сколько теплоты выделяется (поглощается) при разложении одного килограмма KClO_3 по этой реакции?

Ответ: $-45,5 \text{ кДж}; 371 \text{ кДж}.$

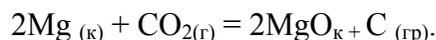
149. Определить тепловой эффект реакции



Сколько теплоты выделяется при сжигании 1 м^3 (н. у.) H_2S ?

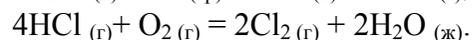
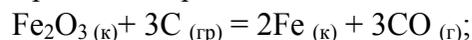
Ответ: $-517,7 \text{ кДж}; 23112 \text{ кДж}.$

150. Определить тепловой эффект реакции и рассчитать, сколько теплоты выделяется при сгорании 1 кг Mg по этой реакции:



Ответ: $-809,5 \text{ кДж}; 16865 \text{ кДж}.$

151. Не производя вычислений, обосновать знак изменения энтропии при протекании реакций:



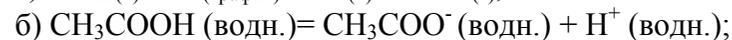
Подтвердить свой прогноз необходимыми расчётами.

Ответ: $542,3 \text{ Дж/К}; -366,6 \text{ Дж/К}.$

152. Определить энтальпию образования P_2O_5 , если при сгорании 6,2 г фосфора выделяется 150,7 кДж тепла.

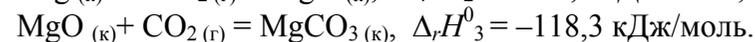
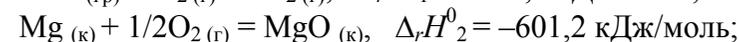
Ответ: $1507 \text{ кДж/моль}.$

153. Не производя вычислений, указать, для каких из перечисленных реакций изменение энтропии способствует самопроизвольному протеканию реакции; для последней реакции рассчитать $\Delta_r H^0_{298}$:



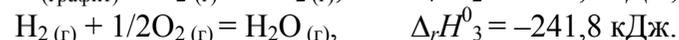
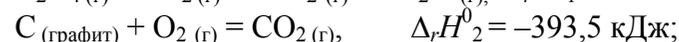
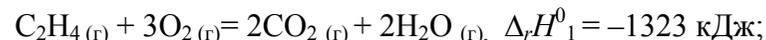
Ответ: $-114,2 \text{ кДж}.$

154. Вычислить теплоту образования MgCO_3 , пользуясь данными:



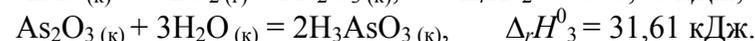
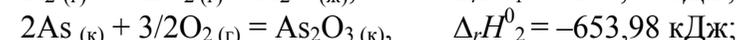
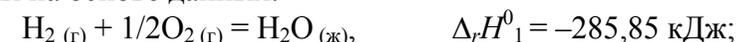
Ответ: $-1113 \text{ кДж/моль}.$

155. Определить теплоту образования этилена, пользуясь данными:



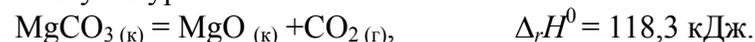
Ответ: $52,4 \text{ кДж/моль}.$

156. Рассчитать теплоту образования мышьяковистой кислоты на основе данных:



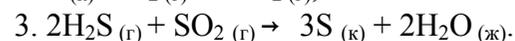
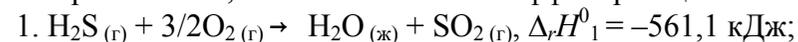
Ответ: $-740 \text{ кДж/моль}.$

157. Вычислить энтальпию образования карбоната магния, пользуясь уравнением



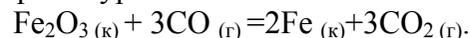
Ответ: $-1113 \text{ кДж/моль}.$

158. Исходя из термохимических уравнений 1 и 2 и не пользуясь справочником, вычислить тепловой эффект реакции 3:



Ответ: $-233,6 \text{ кДж}.$

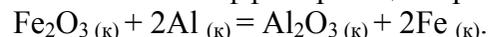
159. Основной процесс, протекающий в доменной печи, выражается суммарным уравнением



Определить тепловой эффект и изменение энтропии данной реакции в стандартных условиях.

Ответ: $-689,9$ кДж; $15,2$ Дж/К.

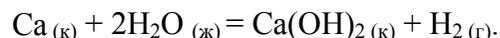
160. Вычислить тепловой эффект реакции при 298K :



Сколько тепла выделится при взаимодействии 27 г алюминия?

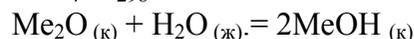
Ответ: $-853,5$ кДж; $-426,8$ кДж.

161. Установить, может ли реакция протекать самопроизвольно при 500K :



Ответ: Да, может: $\Delta_r G^0_{298} = -429,8$ кДж.

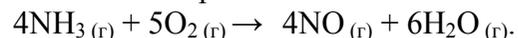
162. Рассчитайте $\Delta_r G^0_{298}$ системы



для металлов: а) Li, б) Na и в) K. На основании этого сделайте вывод об изменении основных свойств оксидов этих металлов.

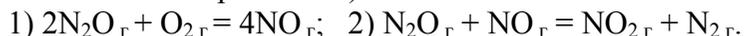
Ответ: а) $-85,1$ кДж; б) $-147,1$ кДж; в) $-201,1$.

163. Критерием возможности самопроизвольного протекания химических реакций в изолированной системе является изменение энтропии, а в неизолированной – изменение энергии Гиббса. Для приведённой реакции сделать вывод о возможности самопроизвольного протекания ее при стандартных условиях в изолированной и неизолированной системах:



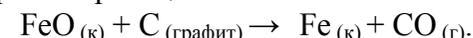
Ответ: $\Delta_r S^0 = 178,6$ Дж/К; $\Delta_r G^0_{298} = -959,2$ кДж.

164. На основе расчета $\Delta_r G^0_{298}$ определить направление самопроизвольного протекания реакций в стандартных условиях (системы неизолированные):



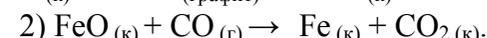
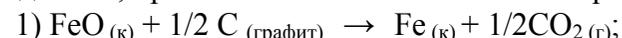
Ответ: 1) в обратном направлении;
2) в прямом направлении.

165. Рассчитать, при какой температуре ($T = 298\text{K}$ или 2500K) более вероятна реакция



Ответ: при 2500K .

166. Вычислить значение $\Delta_r G^0_{298}$ следующих реакций и сделать вывод о том, протекание какой из них более вероятно:

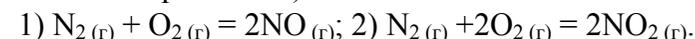


Ответ: 1) $47,1$ кДж; 2) $231,38$ кДж.

167. Вычислить $\Delta_r G^0$ для реакции $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ при $1000, 2000, 3000, 5000$ и 10000 °C; построить график зависимости $\Delta_r G^0$ от T и найти по графику температуру, выше которой эта реакция может протекать самопроизвольно.

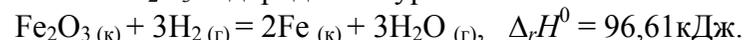
Ответ: выше 7300K .

168. Вычислить, какая из реакций образования оксидов азота может протекать самопроизвольно в стандартных условиях (системы неизолированные):



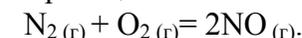
Ответ: эти реакции не могут протекать самопроизвольно.

169. Рассчитать температуру, при которой начнется восстановление Fe_2O_3 водородом по уравнению:



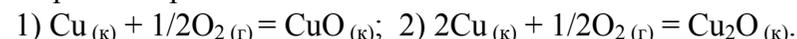
Ответ: $682,7\text{K}$.

170. Рассчитать, при какой температуре возможно самопроизвольное протекание реакции



Ответ: выше 7393K .

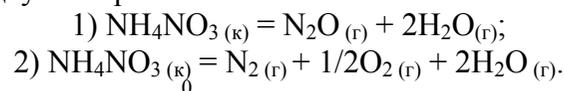
171. Рассчитать, какая из двух реакций окисления меди более вероятна при 300 °C:



Ответ: $\Delta_r G^0_{298}$ (1) = $-134,3$ кДж;

$\Delta_r G^0_{298}$ (2) = $-150,5$ кДж.

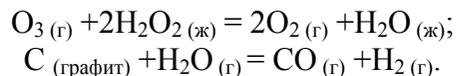
172. Разложение нитрата аммония при нагревании возможно по двум направлениям:



На основе расчета $\Delta_r G^0_{298}$ определить, какое из направлений термодинамически более вероятно при температуре 177 °С?

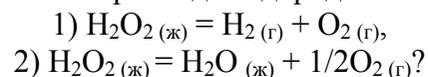
$$\text{Ответ: } \Delta_r G^0_{298} (1) = -169,2 \text{ кДж};$$
$$\Delta_r G^0_{298} (2) = -273,3 \text{ кДж}.$$

173. Определить $\Delta_r G^0$ приведенных ниже реакций в стандартных условиях:



$$\text{Ответ: } -158,9 \text{ кДж}; 91,45 \text{ кДж}.$$

174. По какому уравнению реакции при стандартных условиях идет разложение пероксида водорода:



Ответ подтвердить расчетом $\Delta_r G^0_{298}$ этих реакций.

$$\text{Ответ: } 1) 120,5 \text{ кДж}; 2) -116,7 \text{ кДж}.$$

175. По значениям стандартной энергии Гиббса образования соединений (кДж/моль): NF_3 (-82,4), NO_2 (51,5), HNO_3 (-80,8), NH_3 (-16,7) расположите вещества в порядке увеличения их устойчивости. Укажите соединение, не образующееся из простых веществ.

176. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием при 298 К: CaO ; FeO ; CuO ; Fe_2O_3 ? Вывод сделать на основе расчета свободной энергии Гиббса реакций взаимодействия оксидов с алюминием.

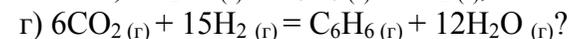
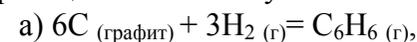
$$\text{Ответ: все, кроме CaO}.$$

177. Возможно ли горение кальция в атмосфере углекислого газа при стандартных условиях по реакции



$$\text{Ответ: } \Delta_r G^0_{298} = -812,6 \text{ кДж}.$$

178. На основании расчета $\Delta_r G^0_{298}$ определить, какими из перечисленных реакций можно получить бензол:



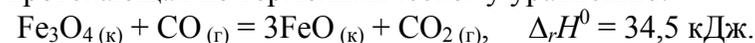
$$\text{Ответ: } 1) 129,68 \text{ кДж}; 2) 434,78 \text{ кДж};$$

$$3) -74,74 \text{ кДж}; 4) -247,32 \text{ кДж}.$$

179. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены водородом до свободного металла при 298 К: NiO ; CaO ; ZnO ; SnO_2 ? Вывод сделать на основе расчета свободной энергии Гиббса реакций взаимодействия оксидов с водородом.

$$\text{Ответ: NiO; SnO}_2.$$

180. Рассчитать, при какой температуре начинается реакция, протекающая по термохимическому уравнению:



$$\text{Ответ: } 660 \text{ К}.$$

Контрольные вопросы

1. Какие функции называют функциями состояния?
2. Что изучает термохимия? Какие уравнения называют термохимическими?
3. Какие химические реакции называют экзотермическими и эндотермическими?
4. Какая величина называется стандартной энтальпией образования сложного вещества?
5. Какую термодинамическую функцию называют мерой беспорядка в системе?
6. Какие функции служат критериями направленности химических процессов?

6. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

6.1. Кинетика химических реакций

Химическая кинетика – это наука о скоростях и механизмах химических превращений, о явлениях, сопровождающих эти превращения, и о факторах, влияющих на них.

Скорость химической реакции (v) – число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций).

$$v = \frac{\Delta n}{V\Delta\tau}; \quad (6.1.1)$$

$$v = \frac{\Delta n}{S\Delta\tau}, \quad (6.1.2)$$

где n – количество вещества (моль), S – поверхность (м^2), V – объем (м^3), τ – время (с).

Уравнение скорости для гомогенной реакции можно упростить, приняв $n/V = C$ (молярная концентрация), тогда

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta\tau}. \quad (6.1.3)$$

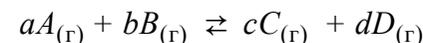
Мерой скорости химической реакции является количество вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате реакции.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, их агрегатного состояния, концентрации реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора, а для гетерогенных реакций еще и от величины поверхности твердого вещества (степени дисперсности вещества).

6.1.1. Зависимость скорости от концентрации

Зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ выражается **законом действия масс (ЗДМ, закон Гильд-**

берга и Вааге): скорость простых реакций (реакции, протекающие в одну стадию) прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам. Например, для обратимой реакции



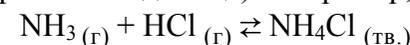
ЗДМ имеет вид

$$v_{\text{пр.}} = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b \text{ – для прямой реакции;}$$

$$v_{\text{обр.}} = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d \text{ – для обратной реакции,}$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – молярные концентрации веществ, моль/л; a , b , c , d – стехиометрические коэффициенты; k_1 , k_2 – константы скорости (скорости реакций при концентрациях веществ = 1 моль/л).

Для реакций, в которых участвуют твердые вещества, концентрации последних в выражение ЗДМ не включают (принято считать их равными единице). Например, для реакции



$$\text{ЗДМ: } v_{\text{пр.}} = k_1 \cdot [\text{NH}_3] \cdot [\text{HCl}], \text{ а } v_{\text{обр.}} = k_2.$$

Некоторые реакции характеризуются колебаниями концентраций промежуточных соединений и, соответственно, колебаниями скоростей превращений. Такие реакции называются **колебательными**.

Примером может служить колебательное выделение газа при разложении пероксида водорода на металлической ртути. Поверхность ртутной капли в ходе реакции периодически покрывается оксидной пленкой, что вызывает изменение поверхностного натяжения, приводящее, в свою очередь, к изменению формы самой капли. Внешне это явление напоминает сердечные сокращения и названо поэтому «ртутным сердцем».

Механизмы колебательных реакций сложны, многие из них мало изучены. Описание этих реакций проводят, используя аппарат неравновесной термодинамики.

6.1.2. Зависимость скорости от температуры

При увеличении температуры скорость химической реакции увеличивается. Приблизительно эта зависимость может быть определена с помощью *правила Вант-Гоффа*: при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в 2–4 раза:

$$v_2 = v_1 \gamma^{\frac{(T_2 - T_1)}{10}} \quad \text{или} \quad v_2 = v_1 \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}, \quad (6.1.4)$$

где γ – температурный коэффициент, который меняется от 2 до 4; T_1, T_2 – температура (ΔT должна быть всегда больше нуля, т. е. $T_2 > T_1$); v_1 – скорость реакции при T_1 ; v_2 – скорость реакции при T_2 .

Более точно влияние температуры на скорость химической реакции можно определить с помощью *уравнения Аррениуса*:

$$v \sim k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (6.1.5)$$

где v – скорость химической реакции, k – константа скорости (скорость при концентрациях реагентов, равных 1), A – предэкспоненциальный множитель, R – газовая постоянная (8,31 Дж/моль·К), T – температура (К), E_a – энергия активации (кДж/моль).

Значение предэкспоненциального множителя определяется природой реагентов, вступающих в реакцию:

$$A = z \cdot P, \quad (6.1.6)$$

где z – коэффициент, равный числу соударений молекул в 1 секунду для данной реакции; P – стерический фактор, определяющий вероятность взаимодействия данных молекул.

Величина энергии активации (E_a) в уравнении Аррениуса имеет точное значение для каждой химической реакции и определяется природой реагирующих веществ.

Энергия активации – избыточная энергия, которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкнове-

ние могло привести к образованию нового вещества.

Необходимо отметить, что энергия активации – это «избыточная» часть полной энергии системы. Молекулы, обладающие такой энергией, называются *активными молекулами*. Физический смысл энергии активации химической реакции можно продемонстрировать графиком изменения потенциальной энергии в ходе химической реакции (рис. 6.1.1).

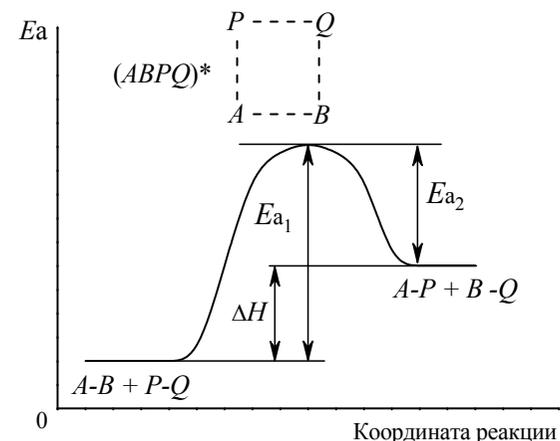


Рис. 6.1.1. Изменение потенциальной энергии между реакционными центрами в реакции:

AB и PQ – исходные вещества; AP и BQ – продукты реакции; $APQB$ – переходное состояние; E_{a1} – энергия активации прямой реакции; E_{a2} – энергия активации обратной реакции; ΔH – тепловой эффект реакции

Для того чтобы произошла реакция, необходимо сначала преодолеть отталкивание электронных оболочек молекул, разорвать или ослабить связи между атомами исходных веществ. На это надо затратить определенную энергию. Если энергия сталкивающихся молекул достаточна, то столкновение может привести к перестройке атомов и к образованию молекулы нового вещества. При разрыве или ослаблении связей между атомами в молекулах исходные вещества переходят в неустойчивое промежуточное состояние, характеризующееся большим запа-

сом энергии. Это состояние называется *активированным комплексом* или *переходным состоянием*. Именно для его образования и необходима энергия активации (E_a). Неустойчивый активированный комплекс существует короткое время. Он распадается с образованием продуктов реакции или исходных веществ; при этом энергия выделяется. Переходное состояние

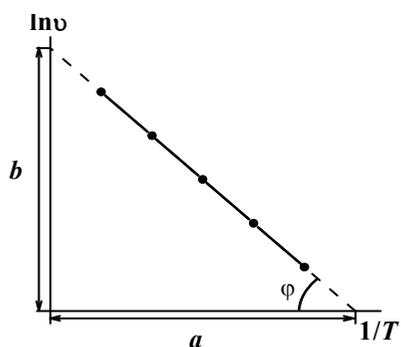


Рис. 6.1.2. Зависимости скорости реакции от температуры

возникает в ходе как прямой, так и обратной реакции. Энергетически оно отличается от исходных веществ на величину энергии активации прямой реакции, а от конечных – на энергию активации обратной реакции. Эти соотношения показаны на рис. 6.1.1; видно, что разность энергий активации прямой и обратной реакции равна

тепловому эффекту реакции.

С ростом температуры наблюдается увеличение энергии системы и соответственно увеличивается доля молекул, энергия которых равна или превышает энергию активации данной химической реакции, что приводит к росту ее скорости.

В зависимости от величины энергии активации выделяют реакции:

| | |
|----------------------|-------------------------------|
| медленные | $E_a > 120$ кДж/моль; |
| со средней скоростью | $E_a = 40 \div 120$ кДж/моль; |
| быстрые | $E_a < 40$ кДж/моль. |

Энергию активации можно определить по экспериментальным данным, используя уравнение Аррениуса в логарифмическом виде (6.1.7). По экспериментальным данным строится график зависимости $\ln v$ от $1/T$ (рис. 6.1.2.).

$$\ln v = \ln A - \frac{E_a}{RT}. \quad (6.1.7)$$

Предэкспоненциальный множитель определяется по отрезку b , отсекаемому экспериментальной прямой на оси ординат:

$$b = \ln A, \quad \text{или} \quad A = e^b. \quad (6.1.8)$$

Энергия активации определяется по тангенсу угла наклона прямой:

$$\frac{E_a}{R} = \operatorname{tg}(\varphi) = \frac{b}{a}; \quad E_a = R \frac{b}{a}, \quad (6.1.9)$$

где b – отрезок, отсекаемый экспериментальной прямой на оси ординат, a – отрезок, отсекаемый экспериментальной прямой на оси абсцисс (рис. 6.1.2).

В ряде случаев частицы-реагенты могут получить энергию, необходимую для преодоления активационного барьера, в форме излучения. Химические реакции, инициируемые светом, называют *фотохимическими*. Эти реакции широко распространены в природе. Примером может служить фотосинтез.

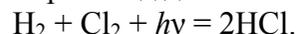
Фотохимические процессы являются разновидностью так называемых *цепных реакций*. Реакции этого типа характеризуются высокими скоростями и часто носят взрывной характер. Образование макроколичеств продукта реакции является результатом цепи элементарных (стадийных) взаимодействий.

Цепная реакция отличается взаимосвязанностью всех промежуточных реакционных стадий. Выделяют три главные стадии: иницирование, развитие цепи и обрыв цепи. На первой стадии происходит образование активных частиц (радикалов), которые затем вступают во взаимодействие с частицами реагентов, образуя частицы продуктов реакции и новые радикалы. В случае фотохимических реакций радикалы образуются в результате действия фотонов. Высокая реакционная способность радикалов объясняется наличием у них неспаренных электронов. Обрыв цепи происходит в результате рекомбинации радикалов (взаимодействия их друг с другом).

Если при каждом элементарном акте реакции каждый ак-

тивный центр образует только один новый активный центр, цепная реакция называется *неразветвленной*. Если же каждый активный центр образует несколько новых активных центров, такую реакцию называют *разветвленной цепной реакцией*.

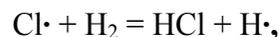
Классическим примером цепной реакции является взаимодействие водорода с хлором под действием света:



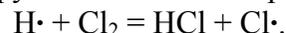
Действие света приводит к возбуждению молекулы хлора:



Образующиеся атомы хлора легко реагируют с молекулами водорода:



а атомы водорода реагируют с атомами хлора:



6.1.3. Зависимость скорости реакции от катализатора

Катализатор – вещество, ускоряющее химическую реакцию, но не входящее в состав конечного продукта реакции. Явление изменения скорости реакции под действием таких веществ называется *катализом*. Катализаторы, уменьшающие скорость реакции, называются *ингибиторами*.

Различают *гомогенный* и *гетерогенный* катализ. В случае гомогенного катализа катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу (газ или раствор). В случае гетерогенного катализа катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы.

В присутствии катализатора реакция протекает по нескольким стадиям, отличающимся от исходного маршрута, которые характеризуются меньшими значениями энергий активации (рис. 6.1.3.). Введение катализатора позволяет уменьшить значение энергии активации и тем самым увеличить скорость реакции.

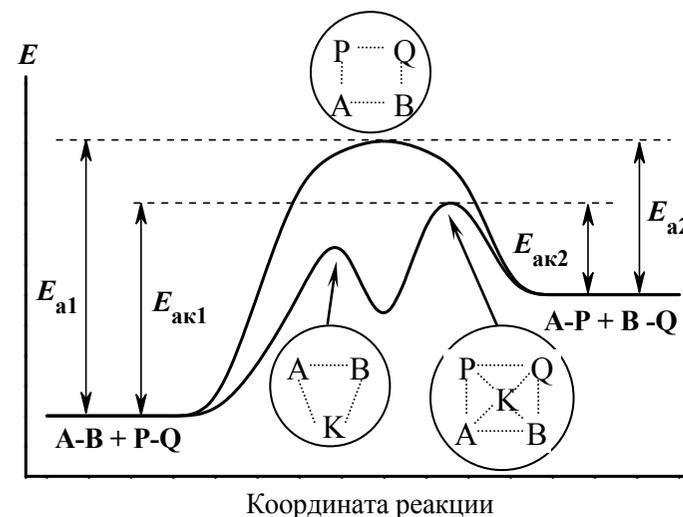


Рис. 6.1.3. Энергетическая схема реакции, протекающей с участием катализатора:

AB и PQ – исходные вещества; AP и BQ – продукты реакции; $APQB$ – переходное состояние без катализатора; ABK – первое переходное состояние в присутствии катализатора; $PBRQK$ – второе переходное состояние в присутствии катализатора; энергия активации: E_{a1} – прямой реакции без катализатора; E_{a2} – обратной без катализатора; $E_{ак1}$ – прямой реакции в присутствии катализатора; $E_{ак2}$ – обратной реакции в присутствии катализатора

Таким образом, сущность катализа заключается в том, что в присутствии катализатора изменяется путь, по которому проходит суммарная реакция, образуются другие переходные состояния с иными энергиями активации, а поэтому изменяется и скорость химической реакции.

6.2. Равновесие химических реакций

6.2.1. Равновесие в гомогенных системах

Реакции могут быть необратимыми (идут до конца) и обратимыми (протекают в двух направлениях одновременно). Состояние обратимой реакции, при которой скорость прямой ре-

акции равна скорости обратной реакции, называется **химическим равновесием**.

Например, для реакции



при $v_{пр} = v_{обр}$:

$$k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d.$$

После разделения переменных:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_c, \quad (6.2.1)$$

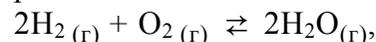
где K_c – константа равновесия.

Частное от деления произведения равновесных концентраций в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, продуктов реакции на произведение равновесных концентраций исходных веществ в соответствующих степенях является величиной постоянной при данной температуре и давлении и называется константой равновесия и обозначается символом K .

В выражение для константы химического равновесия записывают только концентрации газообразных и растворенных веществ. Концентрации твердых веществ и чистых жидкостей считаются практически постоянными величинами.

Для реакций с участием газообразных веществ константу равновесия более целесообразно выражать через парциальные давления газов (P), а не через их концентрации. В этом случае константу равновесия обозначают символом K_p .

Например, для реакции



выражение для константы равновесия имеет вид

$$K_p = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{O_2} \cdot P_{H_2}^2}. \quad (6.2.2)$$

Константа равновесия для реакции зависит от температуры и давления, но не зависит от концентрации реагирующих

веществ. Присутствие катализатора также не влияет на константу равновесия, а только уменьшает время достижения равновесия. Численное значение константы равновесия характеризует выход продуктов реакции: чем больше константа равновесия, тем полнее выход продуктов. Она связана со стандартным изменением энергии Гиббса уравнением

$$\Delta_r G_{298}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p. \quad (6.2.3)$$

Из уравнения 6.2.3 следует, что при $\Delta_r G_{298}^0 < 0$, $K_p > 1$, а это означает, что продукты реакции преобладают над исходными веществами (т. е. возможно самопроизвольное протекание прямой реакции при стандартных условиях); при $\Delta_r G_{298}^0 > 0$, $K_p < 1$, следовательно, исходные вещества преобладают над продуктами реакции (т. е. возможно самопроизвольное протекание обратной реакции при стандартных условиях).

Химическое равновесие сохраняется, пока внешние условия сохраняются постоянными. Изменение условий вызывает смещение химического равновесия. Равновесие может быть нарушено вследствие изменения концентрации исходных веществ и продуктов реакции, изменения температуры и давления.

Поведение системы в этом случае может быть описано принципом **Ле Шателье**: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то в результате протекающих в ней процессов равновесие сместится в таком направлении, чтобы уменьшить оказанное воздействие.*

Условия смещения равновесия следующие:

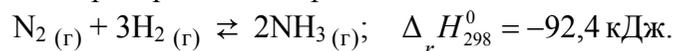
1. Повышение *температуры* вызывает ускорение той реакции, протекание которой сопровождается поглощением тепла (эндотермическая реакция). Напротив, понижение температуры благоприятствует протеканию реакции, сопровождающейся выделением тепла (экзотермической реакции).

2. Повышение *давления* ускоряет ту реакцию, в которой происходит уменьшение количеств газообразных веществ, а

понижение давления – реакцию, сопровождающуюся увеличением количеств газообразных веществ.

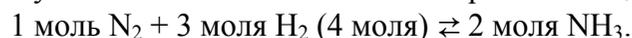
3. Добавление в реакционную систему какого-либо компонента смещает равновесие в сторону той реакции, где этот компонент расходуется. Отвод какого-либо вещества из реакционной системы, напротив, ускоряет реакцию, в которой это вещество образуется.

Рассмотрим реакцию образования аммиака



При увеличении температуры система стремится понизить ее. Поэтому равновесие сместится в сторону эндотермической реакции, т. е. влево.

При увеличении давления система будет стремиться понизить его. Равновесие сместится вправо, так как в этом направлении уменьшается количество газообразных веществ:



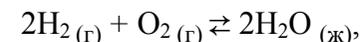
При увеличении в системе концентрации азота и водорода система будет стремиться уменьшить содержание этих веществ и равновесие сместится в сторону прямой реакции – образования аммиака (вправо). При увеличении концентрации аммиака равновесие сместится влево – в сторону образования азота и водорода. И наоборот, уменьшение содержания водорода и азота приведет к смещению равновесия влево; а отвод из системы аммиака приведет к смещению равновесия вправо.

6.2.2. Равновесие в гетерогенных системах

Гетерогенные системы содержат, по меньшей мере, две фазы.

Равновесие, которое устанавливается между фазами при физических процессах перехода веществ из одной фазы в другую, называется **фазовым равновесием**.

Для описания фазового равновесия систем, содержащих жидкие и газообразные фазы, как например, система



применим закон действующих масс и принцип Ле Шателье. Однако для описания системы, изменяющей свои параметры, необходим количественный закон, управляющий равновесием между фазами.

К общим законам гетерогенного равновесия относится **правило фаз Гиббса**: *число степеней свободы системы равно числу независимых компонентов минус число фаз плюс число параметров системы.*

Числом независимых компонентов (К) называется число веществ в системе, достаточное для образования всех фаз данной системы. Например, в системе



число компонентов 3, а число независимых компонентов 2.

Число степеней свободы системы (С) – это число независимых термодинамических параметров (*n*) (температура, давление, электрическое поле и др.), которые можно произвольно менять в некоторых пределах без изменения числа фаз в системе.

$$C = K - \Phi + n. \quad (6.2.4)$$

На фазовое равновесие обычно влияют температура и давление, в этом случае $n = 2$ и правило фаз можно записать:

$$C = K - \Phi + 2. \quad (6.2.5)$$

Диаграммы, по которым можно определить условия устойчивости фаз и фазового равновесия, называются **диаграммами состояния**. Для однокомпонентных систем правило фаз имеет вид

$$C = 3 - \Phi.$$

Однофазная система имеет две степени свободы ($C = 2$) и называется **бивариантной**. Двухфазная система имеет одну степень свободы ($C = 1$) и называется **моновариантной**, трёхфазная система не имеет степеней свободы ($C = 0$) и называется **инвариантной**.

6.3. Примеры решения задач

Пример 1

Определить массу аммиака объемом 1 м^3 , который подвергнется разложению за 40 секунд, если реакция



идет со скоростью 0,02 моль/л.

Решение

Запишем математическое выражение скорости гомогенной реакции:

$$v = \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau}$$

Отсюда количество молей должно быть равно:

$$\Delta n = v \cdot V \cdot \Delta \tau = 0,02 \cdot 1 \cdot 40 = 0,8 \text{ моля.}$$

По уравнению $0,8 \cdot 2 = 1,6$ моля,

тогда масса аммиака, подвергшегося разложению:

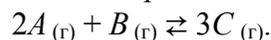
$$n = \frac{m}{M_{\text{NH}_3}}; \quad m = n \cdot M_{\text{NH}_3} = 1,6 (14 + 3) = 27,2 \text{ г.}$$

Пример 2

Записать кинетическое уравнение и вычислить, как изменится скорость прямой реакции, если:

а) уменьшить давление в системе в 3 раза;

б) увеличить в 3 раза концентрацию вещества A .



Решение

Согласно ЗДМ кинетическое уравнение прямой реакции до изменения условий запишется следующим образом:

$$v_{\text{пр}} = k [A]^2 [B];$$

а) уменьшение давления в системе в 3 раза приведет к увеличению объема газообразной системы также в 3 раза и как следствие уменьшение концентрации также в 3 раза, тогда скорость этой реакции примет вид

$$v_{\text{пр}}^1 = \frac{1}{3^2} [A]^2 \cdot \frac{1}{3} [B] = \frac{1}{27} k [A]^2 [B].$$

Беря соотношение скоростей, определяем, что скорость реакции уменьшилась в 27 раз.

б) увеличение концентрации одного из реагентов вызовет изменение скорости реакции и кинетическое уравнение примет вид

$$v_{\text{пр}}^1 = k 3^2 \cdot [A]^2 \cdot [B] = 9 k [A]^2 \cdot [B].$$

Беря соотношения скоростей, определяем, что скорость реакции увеличилась в 9 раз.

Пример 3

Температурный коэффициент некоторой реакции равен 3. Определить, как изменится скорость реакции при увеличении температуры с $20 \text{ }^\circ\text{C}$ до $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Решение

Приблизительно зависимость скорости химической реакции выражается эмпирическим правилом Вант-Гоффа, математическая запись которого выглядит так:

$$v_2 = v_1 \gamma^{\frac{(T_2 - T_1)}{10}}$$

В данном примере $T_2 - T_1 = 60 \text{ }^\circ\text{C} - 20 \text{ }^\circ\text{C} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, тогда

$$\frac{v_2}{v_1} = 3^{\frac{40}{10}} = 81 \text{ раз.}$$

Пример 4

Найдите температурный коэффициент скорости реакции разложения, если при увеличении температуры на $60 \text{ }^\circ\text{C}$ скорость реакции возрастает в 64 раза.

Решение

Воспользуемся эмпирическим правилом Ван-Гоффа. Температурный коэффициент можно определить:

$$64 = \gamma^{\frac{60}{10}}, \quad \lg 64 = 6 \cdot \lg \gamma, \quad \lg \gamma = \frac{\lg 64}{6} = \frac{1,806}{6} = 0,301; \quad \gamma = 2.$$

Пример 5

Рассчитайте энергию активации реакции, в которой при температуре 273 К константа скорости реакции равна $4,04 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, при увеличении температуры до 280 К константа скорости равна $7,72 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

Решение

Воспользуемся уравнением Аррениуса в прологарифмированной форме:

$$\lg \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \frac{E_a(T_1 - T_2)}{2,3 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2},$$

из которого энергия активации равна

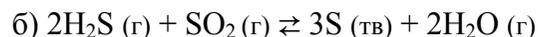
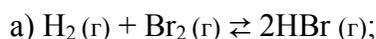
$$\lg \frac{k_{280}}{k_{273}} = \frac{E_a(280 - 273)}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 280 \cdot 273} = \frac{E_a \cdot 7}{1460997,72},$$

$$\lg \frac{7,72 \cdot 10^{-5}}{4,04 \cdot 10^{-5}} = \lg 1,911 = \frac{E_a \cdot 7}{1460997,72},$$

$$E_a = \frac{\lg 1,911 \cdot 1460997,72}{7} = 58703 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = 58,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Пример 6

Как изменится равновесие реакций



при увеличении давления?

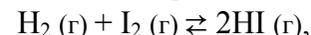
Решение

а) из двух объемов газа образуется два объема газа. Увеличение давления не изменит равновесия.

б) из трех объемов газа исходных веществ образуется 2 объема газа продуктов реакции. Согласно принципу Ле Шателье при увеличении давления равновесие сместится в сторону продуктов реакции.

Пример 7

Найти значение константы равновесия для реакции:



если исходные концентрации H_2 и I_2 равны 0,2 моль/л и 0,1 моль/л, а к моменту равновесия прореагировало 20 % йода.

Решение

Выражение константы имеет вид

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

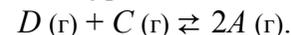
К моменту равновесия прореагировало 20 % или 0,02 моль/л I_2 и столько же H_2 , а осталось: $0,1 - 0,02 = 0,18$ моль/л H_2 . Так как из 1 моля I_2 и 1 моля H_2 образуется 2 моля HI , то из 0,02 моля I_2 и 0,02 моля H_2 образуется 0,04 моля HI . Таким образом, равновесные концентрации (моль/л):

$$[\text{H}_2]_{\text{равн}} = 0,18; [\text{HI}]_{\text{р}} = 0,040.$$

$$K_p = 0,04^2 / 0,18 \cdot 0,08 = 0,11.$$

Пример 8

Реакция протекает по уравнению



Определите равновесные концентрации реагирующих веществ, если исходные концентрации веществ D и C соответственно равны 0,5 и 0,7 моль/л, а константа реакции $K_p = 50$.

Решение

К моменту равновесия концентрации веществ D и C понизятся, а концентрация вещества A увеличится. Так как на каждый моль веществ D и C образуется 2 моля вещества A , то если понижение концентраций веществ D и C обозначим через x молей, тогда увеличение концентрации вещества A будет равно $2x$ молей.

Равновесные концентрации реагирующих веществ будут равны (моль/л):

$$[D]_{\text{р}} = (0,5 - x); [C]_{\text{р}} = (0,7 - x); [A]_{\text{р}} = 2x.$$

В соответствии с этим:

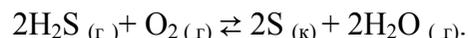
$$K_c = \frac{2x^2}{(0,5-x)(0,7-x)} = 50;$$
$$46x^2 + 60x + 17,5 = 0.$$

Решая это уравнение, получаем: $x_1 = 0,86$; $x_2 = 0,44$. По условию задачи подходит значение x_2 . Следовательно, равновесные концентрации веществ равны (моль/л):

$$[D]_p = 0,5 - 0,44 = 0,06; [C]_p = 0,7 - 0,44 = 0,26;$$
$$[A]_p = 2 \cdot 0,44 = 0,88.$$

6.4. Задачи для самостоятельного решения

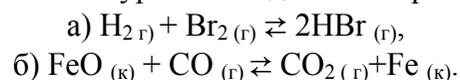
181. Записать кинетическое уравнение для прямой и обратной реакций:



Как изменится скорость прямой реакции, если увеличить концентрацию H_2S в три раза?

Ответ: увеличится в 9 раз.

182. Определить, какая из реакций является гомогенной. Записать кинетические уравнения для обеих реакций:



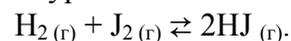
Что произойдёт со скоростью гомогенной реакции, если в системе увеличить давление в два раза?

Ответ: возрастёт в 4 раза.

183. Определите энергию активации реакции, если при увеличении температуры от 330 до 400 К константа скорости реакции увеличилась в 10^5 раз.

Ответ: 180,2 кДж.

184. Реакция идет по уравнению

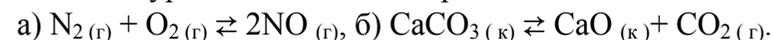


Константа скорости равна 0,16, исходные концентрации $[\text{H}_2] = 0,04$ моль/л, $[\text{J}_2] = 0,05$ моль/л. Вычислить начальную

скорость реакции и скорость, когда $[\text{H}_2] = 0,03$ моля.

Ответ: $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $1,92 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

185. Какая из реакций является гетерогенной? Записать кинетические уравнения для обеих реакций:



Что произойдёт со скоростью гомогенной реакции, если в системе уменьшить давление в три раза?

Ответ: уменьшится в 9 раз.

186. Определить, какая из реакций протекала с большей средней скоростью, если за единицу времени в первой образовался сероводород массой 32 г, а во второй – йодоводород массой 10 г.

Ответ: первая реакция.

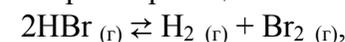
187. Чему равна энергия активации реакции, если при повышении температуры от 290 К до 300 К скорость её увеличилась в 2 раза?

Ответ: 50 кДж.

188. Найти температурный коэффициент, если при увеличении температуры на 25 °С скорость реакции возрастает в 8 раз.

Ответ: 2,3.

189. Определить скорость реакции



если масса HBr до разложения составляла 10 г, а реакция закончилась за 10 секунд.

Ответ: $0,0125 \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$

190. Определить, какое количество диоксида углерода разложилось по реакции



если реакция произошла за 3 минуты со скоростью равной 0,01 моль/(л·с).

Ответ: 158,4 г.

191. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций в системе $3\text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{O}_{3(г)}$, если увеличить давление в 4 раза?

Ответ: увеличится – прямой в 64 раза, обратной в 16 раз.

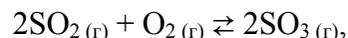
192. Энергия активации некоторой реакции равна 75 кДж/моль. Использование катализатора уменьшает энергию активации на 22,8 кДж/моль. Во сколько раз возрастёт скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 298 К?

Ответ: 10^4 .

193. Чему равен температурный коэффициент реакции, если при увеличении температуры на 100 °С скорость реакции возрастает в 10 раз?

Ответ: 3.

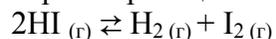
194. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций в системе



если объем реакционного пространства уменьшится в 2 раза?

Ответ: увеличится – прямой в 8 раз, обратной в 4 раза.

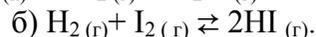
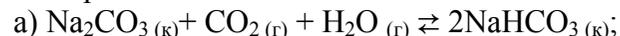
195. Константа скорости реакции



при температуре 673 К равна $2,2 \cdot 10^{-4}$, а при 973 К равна 8,33. Вычислить энергию активации этой реакции.

Ответ: 185,0 кДж.

196. Для той из реакций, которая является гетерогенной, записать кинетическое уравнение и вычислить, во сколько раз изменится скорость прямой реакции, если давление в системе уменьшить в 5 раз:

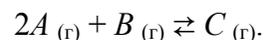


Ответ: уменьшится в 25 раз.

197. Чему равен температурный коэффициент, если при увеличении температуры от 50 до 100 °С скорость реакции возрастает в 32 раза?

Ответ: 2.

198. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению



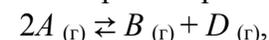
Начальная концентрация вещества А равна 5 моль/л, а вещества В – 3 моль/л. Константа скорости реакции имеет значение $0,6 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислить начальную скорость реакции.

Ответ: $45 \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$.

199. При 150 °С реакция заканчивается за 16 минут. Принимая температурный коэффициент равным 2,5, рассчитать, через какое время закончится эта реакция при: а) 200 °С, б) 80 °С.

Ответ: 9,8 с; 162 ч 46 мин.

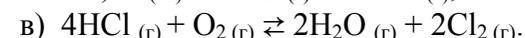
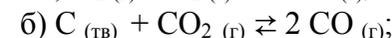
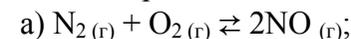
200. Как изменится скорость прямой реакции в системе



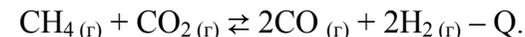
если а) увеличить давление в 3 раза; б) увеличить объём реакционной смеси в 2 раза?

Ответ: а) увеличится в 9 раз; б) уменьшится в 4 раза.

201. Напишите выражение констант равновесия следующих обратимых химических реакций:

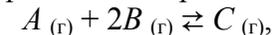


202. Напишите выражение для константы равновесия реакции



Как следует изменить давление и температуру, чтобы повысить выход водорода?

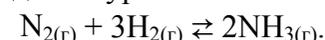
203. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций, и в какую сторону сместится равновесие в реакции, идущей по схеме



если давление увеличить в 3 раза?

Ответ: увеличится – прямой в 27 раз, обратной в 3 раза.

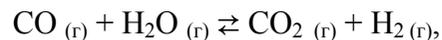
204. Реакция идет по уравнению



Исходные концентрации веществ равны (моль/л): $[\text{N}_2] = 0,8$, $[\text{H}_2] = 1,5$, $[\text{N}_2] = 0,5$. $K_p = 4,5$. Найти равновесные концентрации всех веществ, участвующих в реакции.

Ответ: $[\text{H}_2]_p = 0,6 \text{ моль/л}$; $[\text{NH}_3]_p = 0,7 \text{ моль/л}$.

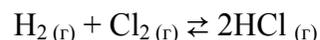
205. Исходные концентрации оксида углерода и паров воды соответственно равны 0,08 моль/л. Вычислите равновесные концентрации CO, H₂O, H₂ в газовой системе



если равновесная концентрация CO₂ оказалась равной 0,05 моль/л.

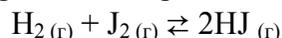
Ответ: 0,03 моль/л; 0,05 моль/л.

206. Изменениями каких параметров можно сместить равновесие системы



в сторону образования хлороводорода?

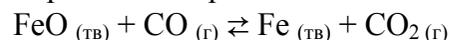
207. Константа равновесия реакции



равна 0,1. Равновесные концентрации (моль/л): [H₂]_р = 0,6; [HJ]_р = 0,18. Вычислите начальную и равновесную концентрации йода.

Ответ: 0,54 моль/л; 0,63 моль/л.

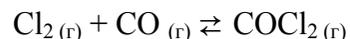
208. Константа равновесия реакции



равна 0,2. Чему равны равновесные концентрации CO и CO₂, если их начальные концентрации равны (моль/л): [CO] = 0,05, [CO₂] = 0,01?

Ответ: 0,04 моль/л; 0,02 моль/л.

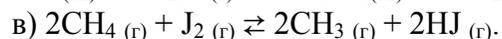
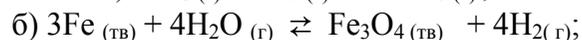
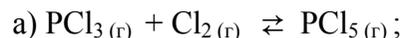
209. Для реакции



определите исходные концентрации хлора и оксида углерода, если равновесные концентрации равны (моль/л): [Cl₂] = 2,5; [CO] = 1,8; [COCl₂] = 3,2.

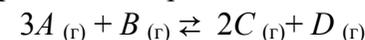
Ответ: 5,0 моль/л; 5,7 моль/л.

210. Составьте выражения констант равновесия для следующих процессов:



211. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $\text{CO}_2_{(г)} + \text{C}_{(тв)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(г)}$. Как следует изменить давление, чтобы повысить выход CO?

212. В момент равновесия реакции



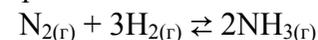
концентрации веществ составляли (моль/л):

$$[A] = 0,03, [B] = 0,01, [C] = 0,008.$$

Каковы исходные концентрации веществ?

Ответ: [A] = 0,2 моль/л; [B] = 0,014 моль/л.

213. Константа равновесия системы



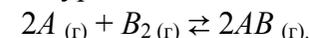
при 400 °C равна 0,1. Равновесные концентрации (моль/л):

$$[\text{H}_2] = 0,2; [\text{NH}_3] = 0,08.$$

Вычислить равновесную и исходную концентрации азота.

Ответ: 8,0 моль/л; 8,04 моль/л.

214. Реакция идет по уравнению



Во сколько раз следует увеличить концентрацию вещества B₂, чтобы при уменьшении концентрации вещества A в 4 раза скорость реакции не изменилась? Куда сместится равновесие при увеличении концентрации вещества B₂?

215. Реакция идет по уравнению



Равновесные концентрации веществ равны (моль/л):

$$[\text{NO}] = 0,03; [\text{O}_2] = 0,05; [\text{NO}_2] = 0,16.$$

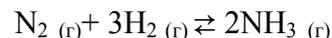
Рассчитать константу равновесия и указать, как можно повысить выход продукта.

Ответ: 569.

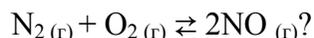
216. При синтезе аммиака $\text{N}_2_{(г)} + 3\text{H}_2_{(г)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3_{(г)}$ при некоторых условиях в равновесии находятся: 0,1 моль/л N₂; 0,2 моль/л H₂ и 0,8 моль/л NH₃. Вычислить константу равновесия и рассчитать исходные концентрации N₂ и H₂.

Ответ: 800; [N₂] = 0,5 моль/л; [H₂] = 1,4 моль/л.

217. Почему при изменении давления смещается равновесие системы

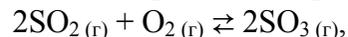


и не смещается равновесие системы



Напишите выражения для констант равновесия.

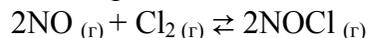
218. Вычислить константу равновесия реакции



если $[\text{SO}_2]_{\text{исх}} = 0,08$, $[\text{O}_2]_{\text{исх}} = 0,006$ моль/л, а к моменту равновесия в смеси останется 20 % исходного количества SO_2 .

Ответ: $5,7 \cdot 10^2$.

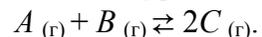
219. Исходные концентрации NO и Cl_2 в системе



составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислить константу равновесия, если к моменту его наступления прореагировало 10 % NO .

Ответ: 0,416.

220. Реакция протекает по уравнению



Определите равновесные концентрации всех веществ, если начальные концентрации веществ A и B соответственно равны 0,5 и 0,7 моль/л, а константа равновесия равна 50.

Ответ: 0,06 моль/л; 0,26 моль/л; 0,88 моль/л.

Контрольные вопросы

1. Как называются системы, которые состоят: а) из одной фазы; б) из двух и нескольких фаз?

2. Дайте понятие скорости в гомогенной и гетерогенной реакциях.

3. Перечислите факторы, влияющие на скорость химической реакции.

4. Сформулируйте закон действующих масс и запишите его математическое выражение.

5. Чему равна константа скорости химической реакции?

6. Какие молекулы называются активными?

7. Для чего необходима энергия активации?

8. Какие реакции называются необратимыми, а какие обратимыми? Приведите примеры.

9. Что называется химическим равновесием?

10. Что такое константа равновесия?

11. Как формулируется принцип подвижного равновесия Ле Шателье?

12. Как влияет давление на состояние химического равновесия? Приведите пример.

13. Как влияют температура и концентрация на состояние химического равновесия? Приведите пример.

14. Что такое фазовое равновесие?

15. Сформулируйте правило фаз.

16. Как влияет концентрация исходных веществ и образующихся продуктов на скорость прямой реакции?

17. Сформулируйте правило Вант-Гоффа. Какое ограничение существует при использовании этого правила для оценки влияния температуры на скорость химической реакции?

18. Объясните физический смысл энергии активации.

19. В чем заключается сущность действия катализатора на скорость химической реакции?

7. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

7.1. Дисперсное состояние вещества

При описании дисперсных систем используется понятие *фаза* (см. раздел 4). Фаза может быть *сплошной* или *дисперсной* (раздробленной на множество отдельных частиц). Сплошной фазой принято считать фазу, из любой точки которой можно попасть в любую другую точку, не пересекая межфазную границу. Гомогенная система может быть образована лишь сплошной фазой. Гетерогенная система может быть образована как сплошными, так и дисперсными фазами.

Вода с помещенной в нее цинковой пластиной представляет собой гетерогенную систему, состоящую из двух сплошных фаз; если же в ту же воду насыпать цинковую пыль или просто поместить отдельные гранулы цинка, то в такой системе одна из фаз будет дисперсной.

Сплошные фазы гетерогенных систем (а иногда и гомогенных) часто называют *средами*, например, «жидкая среда», «твердая среда» и т. п.

Гетерогенные системы, содержащие дисперсные фазы, называют *дисперсными системами*. При этом сплошная фаза дисперсной системы называется *дисперсионной средой*.

Обязательным условием получения дисперсных систем является взаимная нерастворимость диспергируемого вещества и дисперсионной среды.

Дисперсные системы классифицируют по дисперсности, агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, интенсивности взаимодействия между ними, отсутствию или образованию структур в дисперсных системах.

Количественной характеристикой дисперсности (раздробленности) является степень дисперсности (D) – величина, обратная размеру (l) дисперсных частиц:

$$D = 1/l.$$

Таблица 7.1.1

Классификация систем по степени дисперсности

| Система | Раздробленность вещества | Степень дисперсности D , см ⁻¹ | Число атомов в одной частице |
|----------------------------|--------------------------|---|------------------------------|
| Грубодисперсные | Макроскопическая | $1 - 10^2$ | $> 10^{18}$ |
| | Микроскопическая | $10^2 - 10^5$ | $> 10^9$ |
| Предельно-высокодисперсные | Коллоидная | $10^5 - 10^7$ | $10^9 - 10^3$ |
| Молекулярные и ионные | Молекулярная и ионная | $> 10^7$ | $< 10^3$ |

Степень дисперсности численно равна числу частиц, которые можно плотно уложить в ряд на протяжении одного сантиметра. В табл. 7.1.1 приведены условные границы размеров частиц систем с различной раздробленностью вещества.

Названия некоторых дисперсных систем с различными агрегатными состояниями дисперсионной среды и дисперсной фазы приведены в таблице 7.1.2.

Таблица 7.1.2

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

| Агрегатное состояние дисперсионной среды | Агрегатное состояние дисперсной фазы | | |
|--|--------------------------------------|--------------|---------------------|
| | Газ | Жидкость | Твердое |
| Газ | – | Туманы | Дымы, пыли, порошки |
| Жидкость | Пены | Эмульсии | Суспензии, пасты |
| Твердое | Твердые пены | Нет названия | Нет названия |

Туманы и *дымы* носят общее название – *аэрозоли*. Дымы образуются при горении топлива и в результате других химических реакций, например, при взаимодействии хлороводорода с аммиаком.

К *эмульсиям* относится обычное молоко и множество технических эмульсий, например, применяемых для смазки и охлаждения режущего инструмента (эмульсии машинного масла в воде).

Примером грубодисперсной *суспензии* служит строительный «раствор» (суспензия песка и цемента в воде), а мелкодисперсной – масляная краска (суспензия пигмента в олифе). При затвердевании строительного раствора и «высыхании» масляной краски они превращаются в дисперсные системы с твердой дисперсионной средой. К этой же группе дисперсных систем относятся некоторые сплавы и многие горные породы.

Примеры *жидких пен* – мыльная, пивная, квасная и другие пены. *Твердыми пенами* являются пенопласт, пенополиэтилен, пенополиуретан, некоторые строительные материалы-утеплители.

7.2. Коллоидные системы

Дисперсные системы, размер дисперсной фазы в которых колеблется от 300 до 400 нм ($10^{-9} - 10^{-7}$ м), называются **коллоидными**.

7.2.1. Классификация коллоидных систем

По типу внутренней структуры различают три типа коллоидных систем: суспензоиды, мицеллярные (ассоциативные) коллоиды, молекулярные коллоиды.

Суспензоиды (*необратимые* коллоиды, *лиофобные* коллоиды) это растворы металлов, их соединений (оксидов, солей).

Структура частиц дисперсной фазы суспензоидов не отличается от структуры соответствующего компактного вещества и имеет молекулярную или ионную кристаллическую решетку. От суспензий они отличаются более высокой дисперсностью.

Необратимыми их называют потому, что при выпаривании растворов суспензоидов образующийся сухой осадок нельзя вновь перевести в золь при растворении.

Для суспензоидов характерно слабое взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой, поэтому их называют *лиофобные* (от греч. лиос – жидкость, фобо – страх).

Для лиофобных коллоидов единицей структуры является **мицелла** – сложный многокомпонентный агрегат переменного состава, состоящий из десятков, сотен и более молекул (рис. 7.2.1).

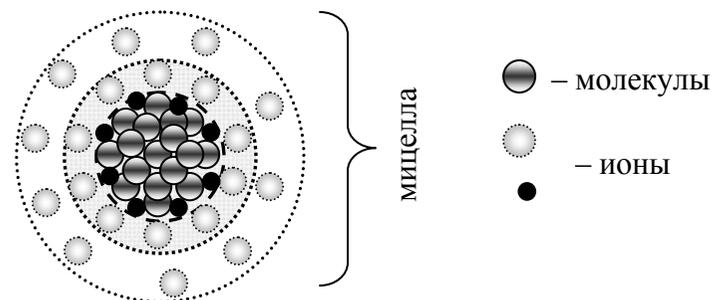


Рис. 7.2.1. Суспензоиды

Мицеллярные (ассоциативные) коллоиды – это растворы, в которых коллоидные частицы возникают при агрегации (слипанию) *дифильных* молекул, т. е. молекул, содержащих полярные группы и неполярные углеводородные радикалы:



В основном, это соли щелочных металлов высших жирных кислот (мыла), например, стеарат натрия:



Мицеллы таких коллоидных растворов представляют собой скопление правильно расположенных молекул, удерживаемых преимущественно дисперсионными силами и имеющих сферическую или пластинчатую форму (рис. 7.2.2). Молекулы, образующие мицеллярные коллоиды, называют еще поверхностно активными веществами (ПАВ), так как, имея дифильное строение, они склонны к адсорбции на поверхности твердых тел.

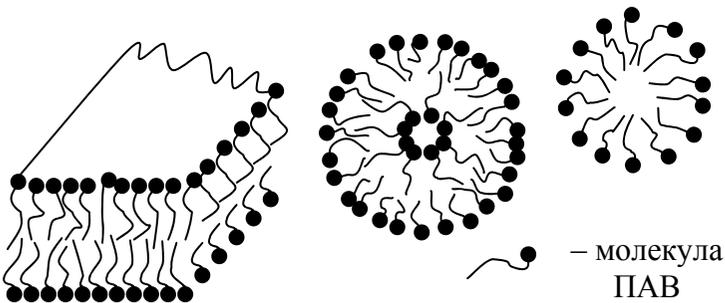


Рис. 7.2.2. Мицеллярные коллоиды

Молекулярные коллоиды (обратимые, лиофильные) – это растворы природных или синтетических высокомолекулярных веществ (ВМС).

Растворы ВМС образуются самопроизвольно благодаря сильному взаимодействию частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой, поэтому их называют еще *лиофильные* (от греч. лиос – жидкость, фило – люблю).

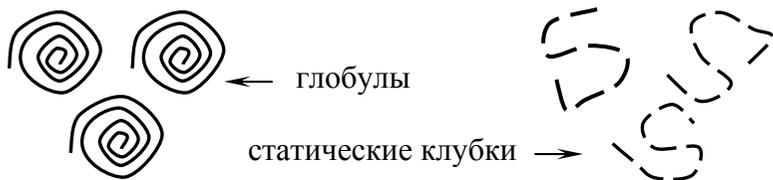


Рис. 7.2.3. Молекулярные коллоиды

Молекулярные коллоиды способны сохранять устойчивость без стабилизаторов. Так как размер одной макромолекулы меняется от 10^{-8} м и более, то она и является структурной единицей лиофильных коллоидов. В результате внутримолекулярных превращений палочкообразная цепь макромолекулы может превращаться либо в деформированный стержень, либо в рыхлый или плотный клубок, или, в конечном счете, в глобулу (рис. 7.2.3). Форма макромолекулы определяется гибкостью цепи.

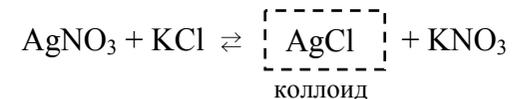
7.2.2. Способы получения коллоидных систем

Методы получения суспензидов можно разделить на две группы: *дисперсионные* и *конденсационные*.

Метод диспергирования заключается в измельчении крупных частиц дисперсной фазы с помощью дробления в специальных коллоидных мельницах, помола, истирания, ультразвуковой обработки и др. Таким способом получают в основном лиофобные коллоиды.

Молекулярные и мицеллярные коллоиды получают путем обычного растворения дисперсной фазы в дисперсионной среде. Например, растворяя мыло в воде, можно получить раствор мицеллярных коллоидных частиц.

Метод конденсации состоит в получении нерастворимых соединений путем реакций обмена, гидролиза, окисления и восстановления в разбавленных растворах. Если один из компонентов реакции берется в избытке, то можно получить не осадки, а коллоидные растворы. Например, в реакции



образуются молекулы хлорида серебра. Так как AgCl нерастворим в воде, его молекулы начинают объединяться в более крупные частицы и, если раствор разбавленный, то их размер останется на уровне коллоидных частиц (10^{-7} м), т. е. осадок не выпадет.

К конденсационным методам относится также получение суспензидов путем замены растворителя. Например, если к водному раствору хлорида натрия прилить спирт, в котором NaCl нерастворим, то можно получить коллоидный раствор.

Еще одним необходимым для получения лиофобных коллоидов условием, помимо доведения размеров частиц до коллоидных, является наличие в системе стабилизаторов – веществ, препятствующих процессу самопроизвольного укрупне-

ния (*коагуляции*) коллоидных частиц. Поэтому устойчивые коллоидные растворы содержат не менее трех компонентов: дисперсную фазу, дисперсионную среду и стабилизатор.

Чаще всего в качестве стабилизаторов используют электролиты, т. е. вещества, имеющие ионную природу, и молекулы высокомолекулярных веществ (белки, поливиниловый спирт).

Стабилизирующее действие электролитов заключается в том, что их ионы создают пограничные слои между дисперсионной фазой и дисперсионной средой. Действие высокомолекулярных веществ заключается в том, что макромолекула адсорбируется на поверхности коллоидной частицы и создает структурно-механический барьер, препятствующий укрупнению частиц.

7.2.3. Свойства коллоидных систем

Основными качествами коллоидных систем, отличающими их от растворов и грубодисперсных систем, являются оптические, молекулярно-кинетические, электрокинетические, сорбционные и структурно-механические свойства.

7.2.3.1. Оптические свойства

Оптические свойства исследуют, изучая взаимодействие света с веществом. Если частицы крупные, то проходящий свет отражается или преломляется. Если размер частиц меньше половины длины волны света, то наблюдается рассеяние проходящего луча за счет дифракции, что характерно для истинных и для коллоидных растворов. Интенсивность рассеяния света коллоидными растворами значительно больше, чем для истинных, так как размер коллоидных частиц в 100 раз больше, чем молекул. Обнаружение в растворе пути луча источника света при рассмотрении раствора перпендикулярно к направлению этого луча позволяет отличить коллоидный раствор от истинного.

Светорассеяние в коллоидных растворах проявляется в виде опалесценции – матового свечения (обычно голубоватых оттенков), которое хорошо заметно на темном фоне при боковом освещении золя. С опалесценцией связано характерное для коллоидных систем явление – *эффект Тиндаля*: при пропускании пучка света через коллоидный раствор с направлением, перпендикулярных лучу, наблюдается образование в растворе светящегося конуса.

7.2.3.2. Молекулярно-кинетические свойства

Молекулярно-кинетические свойства (броуновское движение, диффузия и седиментация) связаны с хаотическим тепловым движением частиц в системе.

Броуновское движение тем больше, чем меньше размер частиц. Для частиц размером больше, чем 10^3 нм хаотичное движение прекращается. Наблюдения за броуновским движением используют для определения размеров частиц дисперсной фазы. Скорость *диффузии* также зависит от размеров частиц, и для коллоидных растворов скорость диффузии значительно меньше, чем для истинных растворов.

Седиментацией называют свободное оседание частиц в вязкой среде под действием гравитации. Под действием гравитации оседают только крупные частицы (более 10^3 нм). Очевидно, что чем тяжелее частица, тем выше скорость седиментации. Седиментационные процессы используют как для определения размера частиц дисперсной фазы, так и для разделения суспензий на фракции.

Седиментации всегда противодействует диффузия, осуществляемая под действием броуновского движения частиц. Соотношение между этими двумя процессами определяет *кинетическую устойчивость зольей* – способность коллоидных частиц удерживаться во взвешенном состоянии, не подвергаясь седиментации.

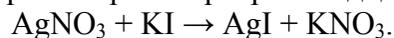
7.2.3.3. Электрокинетические явления

Электрокинетическими явлениями называют перемещение одной фазы относительно другой в электрическом поле и возникновение разности потенциалов на межфазной границе. Они возникают благодаря существованию на границе раздела мицеллы с раствором двойного электрического слоя (ДЭС). Рассмотрим механизм его формирования.

Возникновение ДЭС обусловлено следующими факторами: на поверхности твердого тела при его контакте с жидкостью возникает избыточный электрический заряд; заряд компенсируется присутствующими в растворе ионами противоположного знака (противоионами) и образуется ДЭС; образование ДЭС происходит самопроизвольно, благодаря стремлению поверхностной энергии к минимуму.

Принято считать, что слой противоионов состоит из двух частей: адсорбционная часть (плотно прилегающий слой) – слой Гельмгольца; диффузионная часть, удерживаемая около поверхности только за счет электростатических сил. Между этими двумя слоями находится **граница скольжения** (рис. 7.4.2.1, а).

Рассмотрим строение коллоидной мицеллы на примере гидрозоля иодида серебра, получаемого взаимодействием разбавленных растворов нитрата серебра и иодида калия:



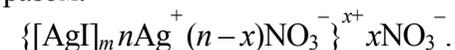
Коллоидная мицелла золя иодида серебра образована микрокристаллом иодида серебра, который способен к избирательной адсорбции из окружающей среды катионов серебра Ag^+ или анионов йода I^- .

Для случая адсорбции электролита **Песковым и Фаянсом** было сформулировано следующее эмпирическое правило: *на поверхности кристаллического твердого тела из раствора электролита специфически адсорбируется ион, который способен достраивать его кристаллическую решетку или может*

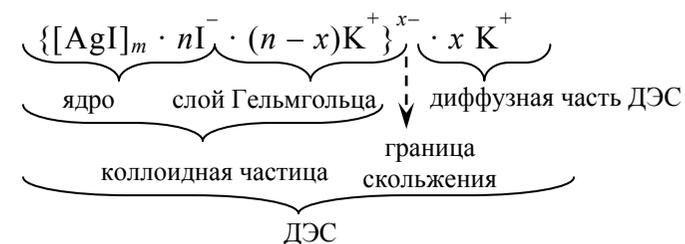
образовывать с одним из ионов, входящим в состав кристалла, малорастворимое соединение.

Если реакция проводится в избытке иодида калия, то ядро будет адсорбировать ионы йода; при избытке нитрата серебра микрокристалл адсорбирует ионы серебра. В результате этого микрокристалл приобретает отрицательный либо положительный заряд; ионы, сообщаемые ему этот заряд, называются **потенциалопределяющими**, а сам заряженный кристалл – **ядром мицеллы**. Заряженное ядро притягивает из раствора ионы с противоположным зарядом – **противоионы**. Часть противоионов адсорбируется на поверхности ядра, образуя **адсорбционный слой** противоионов. Ядро вместе с адсорбированными на нем противоионами называют **коллоидной частицей**. Остальные противоионы, число которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют **диффузный слой** противоионов.

Схематически мицелла золя иодида серебра, полученного в избытке нитрата серебра (потенциалопределяющие ионы – ионы Ag^+ , противоионы – анионы NO_3^-), может быть изображена следующим образом:



При получении золя иодида серебра в избытке иодида калия коллоидные частицы будут иметь отрицательный заряд. Структура ДЭС мицеллы в этом случае следующая:



Таким образом, ДЭС – это тонкий слой, формирующийся на межфазной границе из пространственно разделенных заря-

дов противоположного знака. В идеальном случае количество положительно и отрицательно заряженных частиц равно друг другу, однако на практике оно не совпадает. Благодаря этому любая межфазная граница имеет свой **электрохимический потенциал**, знак которого определяется избытком частиц определенного знака.

Потенциалобразующие ионы создают вокруг кристалла электрическое поле, которое постепенно ослабевает. На рис. 7.2.4, б представлен график изменения потенциала электрического поля, создаваемого ДЭС, по мере удаления от заряженной поверхности. Потенциал поверхности обозначают ϵ_0 (кривая *AB* на рис. 7.2.4, б) и называют **термодинамическим**. Противоионы, находящиеся в адсорбционном слое, частично компенсируют заряд поверхности, поэтому потенциал частично уменьшается и на конце ионной атмосферы становится равным нулю.

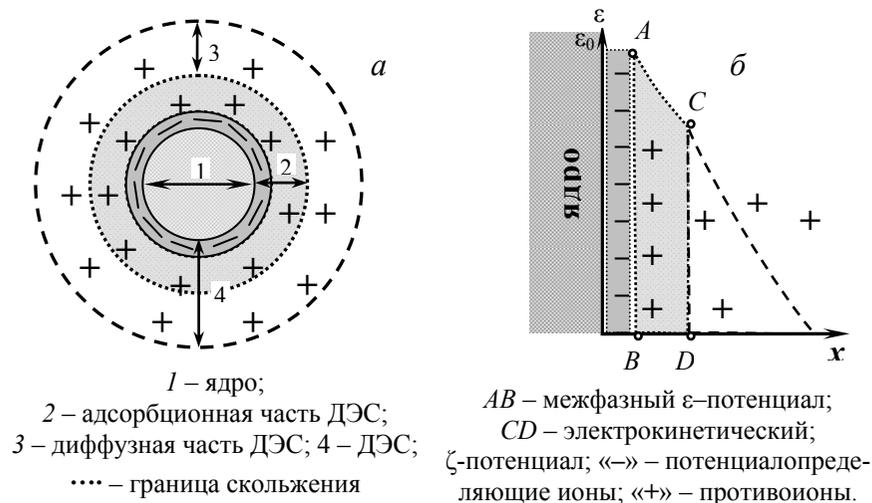


Рис. 7.2.4. Изменение потенциала в двойном электрическом слое (б) коллоидной мицеллы (а)

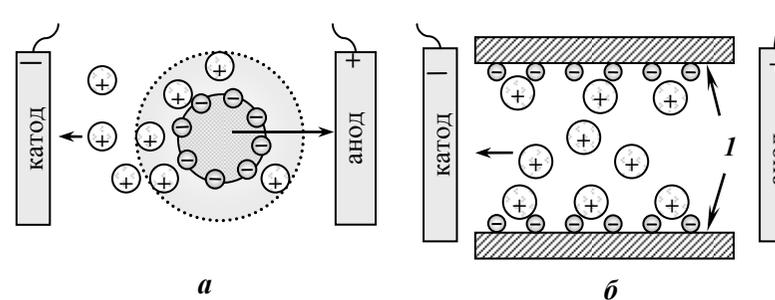
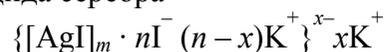


Рис. 7.2.5. Передвижение коллоидных частиц при электрофорезе (а); при электроосмотическом переносе жидкости через капилляр (б); *I* – внутренняя поверхность капилляра

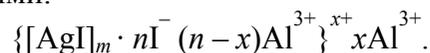
При движении мицелла разрывается на коллоидную частицу и диффузные противоионы. Если этот процесс происходит под действием электрического поля, его называют **электрофорезом** (7.2.5, а). Разрыв происходит по поверхности скольжения. Потенциал на поверхности скольжения называют электрокинетическим или ζ -потенциалом (кривая *CD* на рис. 7.2.4, б). Именно от его величины зависит скорость движения коллоидных частиц в электрическом поле или скорость движения дисперсионной среды в пористых телах (**электроосмос**) (7.2.5, б). На структуру ДЭС могут оказывать влияние электролиты. Различают индифферентные и неиндифферентные электролиты по отношению к кристаллу мицеллы.

Индифферентными называют электролиты, ионы которых неспособны к хемосорбции данной поверхностью и не могут быть потенциалопределяющими и не меняют потенциал ϵ . По отношению к кристаллу AgI такими электролитом является NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Введение катионов натрия или кальция компенсирует отрицательный заряд поверхности на меньшем расстоянии от поверхности, чем раньше, и происходит сжатие ДЭС

и меняется ζ -потенциал. Причем, чем больше заряд противоиона, тем сильнее сжимается ДЭС. Если добавить к раствору коллоидных частиц иодида серебра



электролит, противоионы которого имеют больший заряд, например, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, то можно наблюдать интересное явление – перезарядку коллоидных частиц. Отрицательные частицы станут положительными:



Знак ζ -потенциала также изменится: из отрицательного он станет положительным.

Неиндифферентными называют электролиты, ионы которых способны к сорбции данной поверхностью, могут быть потенциалопределяющими и менять величину термодинамического потенциала. По отношению к кристаллу AgI таким электролитом является, например, KI . В этом случае концентрация иодид ионов увеличится и потенциал поверхности приобретет более отрицательное значение.

7.2.3.4. Сорбционные процессы

Сорбционные процессы наиболее характерны для мицеллярных и молекулярных коллоидов. **Сорбцией** называют любой процесс поглощения одного вещества (*сорбата*) другим (*сорбентом*). Если этот процесс происходит на поверхности сорбата, то процесс называют *адсорбцией*; если в объеме сорбента – *абсорбцией*. Сорбция может быть как положительной (увеличение концентрации сорбата на межфазной границе), так и отрицательной (уменьшение концентрации сорбата).

Коллоидные системы имеют межфазную границу дисперсионная фаза – дисперсионная среда. Частицы, расположенные на поверхности, находятся в другом окружении по сравнению с частицами, находящимися в объеме фазы, т. е. взаимодействуют

как с однородными частицами, так и с частицами другого рода. Следствием этого является то, что средняя энергия g_s частицы, находящейся на поверхности раздела фаз, отличается от средней энергии такой же частицы в объеме фазы g_v (причем энергия частицы на поверхности может быть как больше, так и меньше энергии частицы в объеме). Поэтому важнейшей характеристикой поверхностной фазы является **поверхностная энергия** G_s – разность средней энергии частицы, находящейся на поверхности, и частицы, находящейся в объеме фазы, умноженная на число частиц на поверхности N :

$$G_s = N(g_s - g_v).$$

Величина поверхностной энергии фазы будет определяться величиной её поверхности S . Поэтому для характеристики поверхности раздела, отделяющей данную фазу от другой, вводится понятие поверхностного натяжения (σ) – отношение поверхностной энергии к площади поверхности раздела фаз:

$$\sigma = G_s/S.$$

Величина поверхностного натяжения зависит только от природы обеих фаз. Поверхностное натяжение положительно, если находящиеся на поверхности частицы взаимодействуют с частицами этой же фазы сильнее, чем с частицами другой фазы ($g_s > g_v$).

Все процессы на межфазных границах, в том числе и сорбционные, протекают только в сторону уменьшения свободной энергии, т. е. в сторону уменьшения поверхностного натяжения. Поэтому в случае положительного поверхностного натяжения ($\sigma > 0$) фаза стремится уменьшить свою поверхность. В случае, если $\sigma < 0$, поверхностная энергия фазы будет уменьшаться при увеличении площади поверхности.

Если вещество, адсорбируясь, понижает поверхностное натяжение, его называют *поверхностно-активным* (ПАВ); если повышает – *поверхностно-инактивным* (ПИВ). К ПАВ относят, в основном, мицеллярные коллоиды, к ПИВ – сильные электролиты.

7.2.4. Устойчивость и коагуляция лиофобных коллоидов

Лиофобные коллоиды являются термодинамически неустойчивыми системами, существующими благодаря стабилизации за счет возникновения двойного электрического слоя. Изменение состояния ДЭС может, следовательно, привести к потере агрегативной устойчивости – слипанию частиц в более крупные агрегаты, т. е. коагуляции золя. Коагуляция золей может быть вызвана различными факторами: прибавлением электролитов, нагреванием или замораживанием, механическим воздействием и т. д. Наиболее важным и изученным фактором коагуляции гидрофобных коллоидов является воздействие на них растворов электролитов.

Для коагуляции золей электролитами установлен ряд эмпирических закономерностей.

1. Для начала коагуляции золь за определенный промежуток времени необходима некоторая минимальная концентрация электролита, называемая *порогом коагуляции* γ или C_k . Величину, обратную порогу коагуляции, называют *коагулирующей способностью*

$$p = 1/C_k.$$

2. Коагулирующим действием обладает тот из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц. Согласно эмпирическому правилу *Шульце–Гарди* ионы с высшей валентностью характеризуются меньшим порогом коагуляции и обладают большим коагулирующим действием. Величины порогов коагуляции двухзарядных ионов примерно на порядок, а трехзарядных – на два порядка меньше, чем для однозарядных ионов. Отношение порогов коагуляции одно-, двух- и трехвалентных противоионов приближенно равно 1:0,016:0,0013 (соответственно отношение обратных величин – коагулирующих способностей равно 1:60:700).

3. В осадках, получаемых при коагуляции золей электролитами, всегда присутствуют ионы, вызвавшие коагуляцию.

Необходимому для коагуляции сближению частиц дисперсной фазы препятствует, как было показано выше, электростатическое отталкивание имеющих одноименный заряд коллоидных частиц и противоионов и взаимодействие сольватных оболочек противоионов диффузного слоя.

При добавлении к золю раствора электролита имеющееся равновесие адсорбции – десорбции между противоионами адсорбционного и диффузного слоев смещается в сторону адсорбции вследствие увеличения в дисперсионной среде концентрации ионов, имеющих заряд, противоположный заряду ядра (ионы с одноименным зарядом в равновесии адсорбции – десорбции не участвуют). Адсорбция дополнительного числа противоионов приводит к уменьшению заряда коллоидных частиц, уменьшению числа противоионов диффузного слоя (уменьшению толщины ДЭС) и, следовательно, к снижению агрегативной устойчивости золя. При достижении некоторого предельного значения заряда коллоидные частицы получают возможность сближения и объединения в более крупные агрегаты за счет ван-дер-ваальсовых сил; иными словами, происходит коагуляция золя.

Термодинамическая неустойчивость лиофобных коллоидных систем является причиной *старения золей* – самопроизвольной коагуляции (автокоагуляции) золей. Автокоагуляция происходит значительно медленнее, чем коагуляция электролитами; так, золи золота могут сохраняться без видимых изменений десятилетиями. Одной из основных причин старения золей является медленно совершающийся процесс перекристаллизации вещества ядра.

Пептизацией (деагрегацией) называется процесс расщепления коагулировавшего золя на первичные частицы – процесс, противоположный коагуляции. Пептизация возможна лишь тогда, когда структура частиц в коагуляте не изменена по сравнению с первоначальной (т. е. когда еще не произошло полного срачивания частиц и они слабо связаны друг с другом).

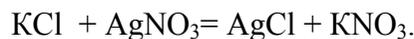
7.3. Примеры решения задач

Пример 1

Для получения золя AgCl смешали 10 мл 0,02 М раствора KCl и 90 мл 0,05 М раствора AgNO₃. Написать формулу мицеллы этого золя и указать направление движения частиц при электрофорезе.

Решение

Запишем уравнение реакции получения золя хлорида серебра:

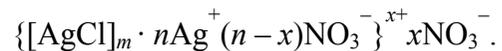


Рассчитаем молярные концентрации KCl и AgNO₃ в растворе, полученном при смешении:

$$C_M(\text{KCl}) = 0,02:10 = 0,002 \text{ моль/л};$$

$$C_M(\text{AgNO}_3) = 0,05 : 1,11 = 0,045 \text{ моль/л}.$$

Из уравнения реакции видно, что получение коллоидного раствора хлорида серебра проводится в избытке нитрата серебра. Следовательно, коллоидная частица будет иметь положительный заряд:



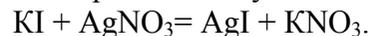
При электрофорезе ядро мицеллы $[\text{AgCl}]_m \cdot n\text{Ag}^+$ будет перемещаться к катоду, а частицы ионной атмосферы NO_3^- – к аноду.

Пример 2

Какой из электролитов – Na₂SO₄ или MgCl₂ – будет обладать большей коагулирующей способностью для золя иодида серебра, полученного смешением равных объемов раствора иодида калия с концентрацией 0,01 моль/л и раствора нитрата серебра с концентрацией 0,015 моль/л?

Решение

Запишем уравнение реакции получения золя иодида серебра:

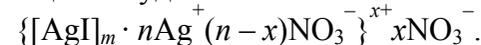


Молярные концентрации KI и AgNO₃ в растворе, полученном при смешении:

$$C_M(\text{KI}) = 0,01:2 = 0,005 \text{ моль/л};$$

$$C_M(\text{AgNO}_3) = 0,015:2 = 0,0075 \text{ моль/л}.$$

Таким образом, реакция проводится в избытке нитрата серебра и коллоидная мицелла будет иметь положительный заряд:



Коагулирующим действием обладает тот из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц. В данном случае это анионы SO₄²⁻ и Cl⁻. Коагулирующее действие иона тем сильнее, чем больше его заряд, соответственно, Na₂SO₄ будет обладать большей коагулирующей способностью для золя иодида серебра.

7.4. Задачи для самостоятельного решения

221. Золь сульфата бария получен смешением равных объемов растворов Ba(NO₃)₂ и H₂SO₄. Написать формулу мицеллы. Одинаковы ли исходные концентрации растворов, если частицы золя перемещаются к аноду?

222. Для получения золя AgCl смешали 40 мл 0,01 М раствора NaCl и 60 мл 0,05 М раствора AgNO₃. Написать формулу мицеллы этого золя и указать направление движения частиц при электрофорезе.

223. При взаимодействии каких компонентов теоретически возможно образование коллоидных растворов:

а) K₂S, Cu(NO₃)₂ и вода;

б) Na₂S, Ba(OH)₂ и вода;

в) полистирол и толуол (полистирол растворим в толуоле).

К какому типу, согласно классификации, относятся данные системы?

224. Золь Al(OH)₃ получен смешением равных объемов растворов AlCl₃ и NaOH. Одинаковы ли исходные концентра-

ции электролитов, если при электрофорезе коллоидные частицы движутся к катоду? Написать формулу мицеллы золя.

225. При взаимодействии каких компонентов теоретически возможно образование коллоидных растворов:

- а) MnCl_2 , Na_2S и вода;
- б) NaBr , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и вода;
- в) LiCl и вода.

Напишите уравнения реакций образования коллоидных частиц.

226. Золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получен методом гидролиза FeCl_3 . Напишите формулу мицеллы, если считать, что стабилизатором золя является раствор сульфата железа (II).

227. Написать формулу мицеллы AgI , если в качестве стабилизатора взят нитрат серебра. Каков знак заряда коллоидных частиц?

228. Какой из электролитов – ZnSO_4 , Na_2SO_4 или NaCl будет обладать большей коагулирующей способностью для золя бромида серебра, полученного смешением равных объёмов раствора бромида калия с концентрацией 0,01 моль/л и раствора нитрата серебра с концентрацией 0,001 моль/л?

229. Гидрозоль сернистой ртути получен пропусканием H_2S через водный раствор нитрата ртути. Написать уравнение реакции образования золя и формулу мицеллы, если стабилизатором является H_2S . Каков знак заряда коллоидных частиц?

230. Расположите электролиты K_3PO_4 , CuSO_4 , FeCl_3 в ряд согласно увеличению их коагулирующей способности, в случае если коллоидная частица заряжена отрицательно.

231. Заряд частицы гидрозоля SiO_2 возникает в результате диссоциации кремниевой кислоты, образующейся на поверхности коллоидных частиц при взаимодействии поверхностных молекул SiO_2 с H_2O . Написать формулу мицеллы золя.

232. Золь As_2S_3 получен пропусканием через разбавленный водный раствор оксида мышьяка (III), стабилизатором золя

является H_2S . Написать уравнение реакции образования золя и формулу мицеллы. Каков знак заряда коллоидных частиц?

233. Золь $\text{Cd}(\text{OH})_2$ получен смешением равных объёмов растворов CdCl_2 и NaOH . Написать формулу мицеллы золя. Одинаковы ли исходные концентрации электролитов, если частицы движутся к катоду?

234. Расположите электролиты Na_3PO_4 , MgSO_4 , AlCl_3 в ряд согласно увеличению их коагулирующей способности, в случае если коллоидная частица заряжена положительно.

235. Определите формулу мицеллы золя, полученного добавлением 40 мл раствора нитрата серебра с концентрацией 0,02 моль/л к 50 мл раствора KBr с концентрацией 0,001 моль/л. Каким методом получен такой золь?

236. Какой из электролитов – K_2SO_4 или FeCl_2 – будет обладать большей коагулирующей способностью для золя бромида серебра, полученного смешением равных объёмов раствора бромида калия с концентрацией 0,02 моль/л и раствора нитрата серебра с концентрацией 0,03 моль/л?

237. При взаимодействии каких компонентов теоретически возможно образование коллоидных растворов:

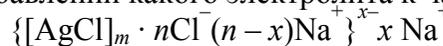
- а) MnCl_2 и вода;
- б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и вода;
- в) BaCl_2 и вода.

Напишите уравнения реакций образования коллоидных частиц.

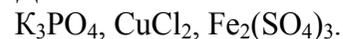
238. Какие из приведенных ниже электролитов являются неиндифферентными по отношению к коллоидной частице $\{[\text{AgCl}]_m \cdot n\text{Cl}^- (n-x)\text{Na}^+ \}^{x-} \cdot x\text{Na}^+$:
 K_3PO_4 , CuCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$?

239. Определите формулу мицеллы золя, полученного смешением 50 мл раствора хлорида кальция с концентрацией 0,03 моль/л к 50 мл раствора KF с концентрацией 0,003 моль/л. Укажите направление движения частиц при электрофорезе.

240. При добавлении какого электролита к частице



возможна перезарядка ДЭС:



Контрольные вопросы

1. Что такое коллоидные системы?
2. По каким свойствам можно отличить коллоидные системы от растворов и грубодисперсных систем?
3. Чем отличаются способы получения молекулярных коллоидов от мицеллярных?
4. Как называется явление движение дисперсионной среды в пористых телах при наложении электрического поля?
5. Перечислите основные составляющие структуры мицеллы лиофобных коллоидов.
6. Сформулируйте правило Шульце–Гарди.
7. Опишите явление конуса Тиндаля.

8. РАСТВОРЫ

8.1. Общие свойства растворов

Раствор – это гомогенная система, состоящая из *растворителя* и *растворенного вещества* (веществ), содержание которых можно изменять в некоторых пределах, не нарушая однородности. **Растворитель** – это вещество, агрегатное состояние которого принимает раствор.

8.1.1. Классификации растворов

Существует большое количество классификаций растворов. Ниже приведены наиболее распространенные из них.

1. *По агрегатному состоянию* растворы делят на жидкие, твердые и газообразные. Если растворитель и растворенное вещество находятся в одном агрегатном состоянии, то растворителем считают тот компонент, которого больше.

В соответствии с этой классификацией можно выделить следующие типы растворов: твердое вещество в жидкости; газ в жидкости; жидкость в жидкости; твердое в твердом (твердые растворы) и т. д.

2. *По размеру частиц* (растворитель – жидкость, газ) растворы делят на коллоидные – если размеры частиц больше 1 нм и меньше 100 нм (например, молоко) и истинные – если размеры растворенного вещества меньше 1 нм = 10^{-9} м. Истинные растворы, в свою очередь, делят на молекулярные (раствор сахара в воде) и ионные (раствор хлорида калия в воде).

3. *По количеству компонентов растворенного вещества и растворителя*: бинарные, тройные и т.д.

4. Важной характеристикой жидких растворов является **проводимость** (проводят ли электрический ток, содержат ли компоненты, которые способны переносить электричество). Это определяет многие свойства растворов и соответственно

дает нам ответ на вопрос, какими законами необходимо пользоваться при описании раствора.

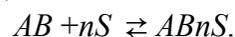
С позиции проводимости растворы можно разделить на *электролиты* и *неэлектролиты*.

Электролиты – вещества, растворы которых проводят электрический ток и растворенное вещество преимущественно находится в виде ионов:



где S – молекулы растворителя.

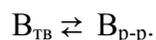
Неэлектролиты – вещества, растворы которых не проводят электрический ток и растворимое вещество находится в виде молекул, т. е. не распадается на ионы:



Для характеристики процесса растворения твердого вещества в жидкости вводят величину **коэффициента растворимости** (растворимость) – количество вещества (г), растворяющееся в 100 г растворителя.

Если коэффициент растворимости при 25 °С менее 0,01, то вещество считается *нерастворимым*. Если коэффициент растворимости менее 1, но более 0,01, то вещество считается *малорастворимым*. Если коэффициент растворимости более 1, то вещество считается *растворимым*.

Растворение твердого вещества в жидкости можно представить следующим уравнением:



Если $v_{пр} > v_{обр}$, то преобладает процесс перехода твердого вещества в раствор. Такой раствор содержит растворенного вещества меньше, чем величина его растворимости, и называется **ненасыщенным**. Если $v_{пр} < v_{обр}$, то преобладает процесс выпадения твердого вещества в осадок. Такой раствор содержит растворенного вещества больше, чем величина его растворимости, и называется **пересыщенным**. Если $v_{пр} = v_{обр}$, то система находится в равновесии и такой раствор называется **насыщенным**.

Растворимость вещества измеряется его содержанием в насыщенном растворе. Как и всякое физико-химическое равновесие, растворимость зависит от температуры.

Таблица 8.1.1

Способы выражения концентраций растворов

| Название и обозначение | Определение | Формула | Единицы измерения |
|--|---|--|-------------------------------------|
| Массовая концентрация ω , % | Число граммов (единиц массы) вещества, содержащееся в 100 г (единиц массы) раствора | $\frac{m_{р.в-ва}}{m_{р.в-ва} + m_{р-ля}} \cdot 100\%$ | — |
| Молярная концентрация C_M | Число молей растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора | $\frac{n_{р.в-ва}}{V_{р-ра}}, \text{ л}$ | моль/л |
| Молярная концентрация эквивалента (нормальность) C_N | Число эквивалентов растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора | $\frac{n_{Э р.в-ва}}{V_{р-ра}}, \text{ л}$ | $\frac{\text{МОЛЬ ЭКВ.}}{\text{Л}}$ |
| Моляльная концентрация (моляльность) C_m | Число молей растворенного вещества, содержащееся в 1000 г растворителя | $\frac{n_{р.в-ва}}{m_{р-ля}, \text{ кг}} ;$ $\frac{m_{р.в-ва} \cdot 1000}{M_{р.в-ва} \cdot m_{р-ля}}$ | моль/кг |
| Титр T | Число граммов растворенного вещества в 1 см ³ (мл) раствора | $\frac{m_{р.в-ва}}{V_{р-ра}}, \text{ мл}$ | г/см ³ |
| Молярная доля N | Число молей растворенного вещества, отнесенное к общему числу молей | $\frac{n_{р.в-ва}}{n_{р.в-ва} + n_{р-ля}}$ | — |

Процесс растворимости состоит из двух стадий: разрушения кристаллической решетки твердого вещества и процесса взаимодействия растворителя с частицами растворенного вещества (сольватации). Разрушение кристаллической решетки – процесс эндотермический ($\Delta_R H > 0$, $Q < 0$); а процесс сольватации – экзотермический ($\Delta_{solv} H < 0$, $Q > 0$). Соответственно, в зависимости от того, изменение энтальпии какой реакции – разрушения кристалла или сольватации – имеет большее значение, и будет определяться энтальпия реакции сольватации.

Если $|\Delta_R H| > |\Delta_{solv} H|$, то процесс растворения является эндотермическим, и при повышении температуры растворимость будет увеличиваться.

Например, $\Delta_{раств} H_{298}^0 (\text{KNO}_3) = 35,6$ кДж/моль.

Если $|\Delta_R H| < |\Delta_{solv} H|$, то процесс растворения является экзотермическим, и при повышении температуры растворимость будет уменьшаться.

Например, $\Delta_{раств} H_{298}^0 (\text{KOH}) = -55$ кДж/моль.

Основной характеристикой растворов является **концентрация**: это отношение количества растворенного вещества к массе или объему растворителя.

В таблице 8.1.1 приведены наиболее распространенные способы выражения концентраций растворов.

В современных лабораториях такие обозначения концентраций не применяют. Все концентрации обозначаются буквой C и отличаются друг от друга единицами измерения.

8.1.2. Коллигативные свойства растворов

Коллигативные свойства растворов – свойства, не зависящие от природы растворенного вещества, а зависящие только от его концентрации. К ним относятся осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара над раствором, понижение температуры кристаллизации и повышение температуры

кипения растворов. Эти свойства описываются *законами Рауля* и *законом осмоса*.

Если имеется некоторый объем жидкости, то над ней всегда присутствуют пары этой жидкости. При постоянных давлении и температуре эти пары находятся в динамическом равновесии с жидкостью. Если в чистый растворитель поместить некоторое количество растворенного вещества, то давление газа над жидкостью уменьшится. Эта зависимость описывается **первым законом Рауля**: *относительное понижение давления насыщенного пара над раствором прямо пропорционально молярной доле растворенного вещества и обратно пропорционально молярной доле растворителя*.

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N_{\text{р.в-ва}} = \frac{1}{N_{\text{р-ля}}}, \quad (8.1.1)$$

где P_0 – давление насыщенного пара растворителя; P – давление насыщенного пара раствора, N – молярная доля.

Второй закон Рауля: *повышение температуры кипения раствора по отношению к чистому растворителю прямо пропорционально молярной концентрации раствора*

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m = \frac{E \cdot m_{\text{р.в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{р.в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}}, \quad (8.1.2)$$

где E – эбуллиоскопическая константа, зависящая от природы растворителя ($E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52$), C_m – молярная концентрация раствора (моль/кг).

Третий закон Рауля: *понижение температуры замерзания раствора по отношению к чистому растворителю прямо пропорционально молярной концентрации раствора*

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_m = \frac{K \cdot m_{\text{р.в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{р.в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}}, \quad (8.1.3)$$

где K – криоскопическая константа, зависящая от природы растворителя ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$).

Закон осмоса

Диффузия – это процесс самопроизвольного перемешивания вещества в растворе, приводящий к выравниванию его концентрации в объеме. **Осмоз** – это процесс диффузии молекул вещества через полупроницаемую мембрану, которая обладает свойством пропускать молекулы в одном направлении и не пропускать их при диффузии молекул в обратном направлении. В результате осмоса в системе возникает избыточное давление – *осмотическое* (π). Его рассчитывают по закону Вант-Гоффа (закону осмоса):

$$\pi = C_M RT, \quad (8.1.4)$$

где C_M – молярная концентрация раствора, R – газовая постоянная, T – температура.

Уравнения 8.1.1–8.1.4 применимы только к растворам неэлектролитов. Для растворов электролитов в уравнение вводят поправочный коэффициент Вант-Гоффа (i) – изотонический коэффициент.

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = i N_{\text{р.в-ва}}, \quad (8.1.5)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} (\Delta T_{\text{зам}}) = i E C_m, \quad (8.1.6)$$

$$\pi = i C_M RT. \quad (8.1.7)$$

Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации электролита

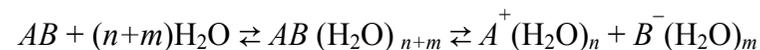
$$i = 1 + \alpha (v - 1), \quad (8.1.8)$$

где v – количество ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы.

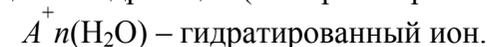
При большом разбавлении i равен числу ионов, на которые распадается электролит. Например, для раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4 - i = 3$.

8.2. Свойства растворов электролитов

Распад электролита на ионы под влиянием полярных молекул растворителя (например, воды) называется *электролитической диссоциацией*.



Сольватация – процесс взаимодействия молекул растворителя с частицами (ионами) растворенного вещества; частный случай сольватации – гидратация (если растворитель вода).



Количественной характеристикой процесса диссоциации является степень электролитической диссоциации.

Степень электролитической диссоциации (α) показывает отношение числа молекул, диссоциирующих (распавшихся) на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества.

$$\alpha = \frac{N_{\text{дис.}}}{N_{\text{общ.}}} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{N_{\text{дис.}}}{N_{\text{общ.}}} \cdot 100 \%. \quad (8.2.1)$$

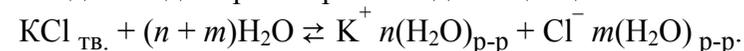
Степень диссоциации можно представить также как отношение равновесной концентрации ионов, на которые диссоциировала молекула к начальной концентрации электролита:

$$\alpha = \frac{C}{C_0}. \quad (8.2.2)$$

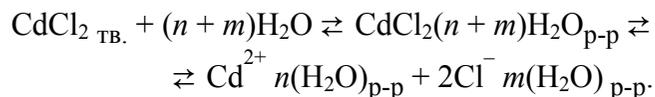
Степень диссоциации зависит от природы растворенного вещества, природы растворителя, от температуры, от концентрации раствора.

С повышением температуры степень диссоциации увеличивается, так как процесс распада молекул происходит с поглощением энергии.

Описать влияние природы растворенного вещества на степень диссоциации можно следующим образом. Электролиты делятся на истинные и потенциальные. Истинные электролиты имеют преимущественно ионный тип связи, их растворы образуются в две стадии: растворение и диссоциация:



Потенциальные электролиты имеют ковалентный полярный тип связи, их растворы образуются в три стадии: растворение, ионизация и диссоциация:



По величине степени диссоциации (α) электролиты подразделяются на слабые, средние и сильные (табл. 8.2.1).

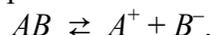
Таблица 8.2.1

Классификация электролитов ($C = 0,01 \text{ M}$)

| Слабые электролиты | Средние электролиты | Сильные электролиты |
|--|--|---|
| $0 < \alpha < 0,03$ | $0,03 < \alpha < 0,3$ | $\alpha > 0,3$ |
| <p>Нерастворимые в воде основания NH_4OH H_2O <i>Кислоты:</i> CH_3COOH, H_2CO_3, H_2S, HCN, H_2SiO_3, H_3BO_3</p> | <p><i>Кислоты:</i> H_2SO_3, HF, HNO_2, H_3PO_4</p> | <p><i>Основания:</i> LiOH, KOH, NaOH, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$; большинство растворимых солей <i>Кислоты:</i> HNO_3, HCl, HBr, HI, H_2SO_4, HClO_4</p> |

Сильные электролиты – это вещества, которые при растворении в воде практически полностью распадаются на ионы. В растворе сильного электролита растворённое вещество находится в основном в виде ионов (катионов и анионов); недиссоциированные молекулы практически отсутствуют. В растворах сильных электролитов диссоциация необратима.

Слабые электролиты – вещества, частично диссоциирующие на ионы. Растворы слабых электролитов наряду с ионами содержат недиссоциированные молекулы. В растворах слабых электролитов диссоциация обратима и существует равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами:



8.2.1. Равновесие в растворах электролитов

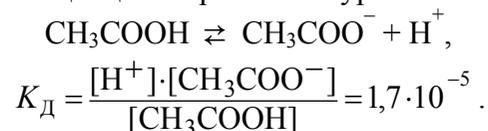
Равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами описывается соответствующей константой, называемой константой диссоциации.

Константа диссоциации (K_d) – отношение произведения равновесных концентраций ионов в степени соответствующих стехиометрических коэффициентов к концентрации недиссоциированных молекул.

$$K_d = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}, \quad (8.2.3)$$

где $[A^+]$, $[B^-]$, $[AB]$ – равновесные молярные концентрации ионов и недиссоциированных частиц.

Значения констант диссоциации слабых электролитов определены экспериментально и приведены в справочниках. Для сильных электролитов константы отсутствуют, т. к. их диссоциация необратима. Например, диссоциация уксусной кислоты и константа диссоциации выражаются уравнениями:



Если молекула слабого электролита состоит более чем из двух ионов, то его диссоциация идет по ступеням, и каждая ступень характеризуется своей константой диссоциации. Например, диссоциация H_2CO_3 может протекать в 2 ступени.



$$K_{d1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7}.$$



$$K_{д2} = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11}.$$

Исходя из значений константы диссоциации, можно оценивать и сравнивать силу электролитов: чем меньше $K_{д}$, тем слабее электролит, и наоборот.

Для разбавленных растворов слабых электролитов между константой диссоциации, концентрацией раствора и степенью диссоциации существует связь, которая выражается **законом разбавления Оствальда**: *степень диссоциации возрастает с уменьшением концентрации раствора (т.е. при его разбавлении)*.

$$K_{д} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (8.2.4)$$

Если степень диссоциации очень мала ($\alpha \ll 1$), то $(1 - \alpha) \approx 1$. Следовательно, закон разбавления Оствальда для слабых электролитов принимает вид

$$K_{д} = C \cdot \alpha^2 \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_{д}}{C}}. \quad (8.2.5)$$

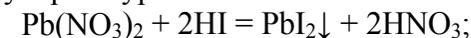
8.2.2. Ионно-обменные реакции в растворах электролитов

В разбавленных растворах электролитов (кислот, оснований, солей) между ионами могут протекать химические реакции, не сопровождающиеся изменениями степеней окисления. Они называются *реакциями ионного обмена*.

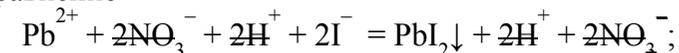
Ионно-обменные реакции протекают практически необратимо, если образуются малорастворимые вещества (они выпадают в осадок), легколетучие вещества (они выделяются в виде газа) или малодиссоциирующие вещества – слабые электролиты (в том числе вода), комплексные соединения.

Ионообменные реакции записывают обычно с помощью молекулярного, полного ионного и краткого ионного уравнений.

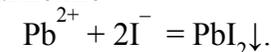
Например, молекулярное уравнение



ионное уравнение



сокращенное ионное уравнение



8.2.3. Ионное произведение воды

Вода – очень слабый электролит, поэтому на ионы диссоциирует в незначительной степени:



Для данного равновесия на основе закона действия масс можно записать константу равновесия – *константу диссоциации воды* ($K_{д}$)

$$K_{д} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \quad \text{или} \quad K_{д} \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-].$$

Обозначая $K_{д} \cdot [H_2O]$ через $K_{В}$, получим

$$K_{В} = [H^+] \cdot [OH^-].$$

$K_{В}$ называют **ионным произведением воды**. При 25 °С $K_{В} = 1 \cdot 10^{-14}$, тогда

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}. \quad (8.2.6)$$

Полученное уравнение показывает, что для воды и разбавленных водных растворов при неизменной температуре произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная. В чистой воде при 25 °С

$$[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Раствор, в котором концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов, называют *нейтральным*. Если концентрация $[H^+] > [OH^-]$, то такой раствор называют *кислым*. Если концентрация $[H^+] < [OH^-]$, то раствор называют *щелочным*.

Кислотность или щелочность раствора выражают другим, более удобным способом: вместо концентраций ионов водорода $[H^+]$ и гидроксид-ионов используют их десятичный логарифм, взятый с обратным знаком:

$$pH = -\lg [H^+], \quad pOH = -\lg [OH^-]. \quad (8.2.7)$$

Соответственно,

$$pH + pOH = 14. \quad (8.2.8)$$

Величина pH называется **водородным показателем** и для характеристики среды раствора используется чаще:

pH > 7 – среда щелочная;

pH < 7 – среда кислая;

pH ≈ 7 – среда нейтральная.

При использовании величин концентраций часто наблюдается отклонение от закона действующих масс, в основном для сильных электролитов. Поэтому вместо концентраций пользуются **активностями** электролита (a). Отличие активности электролита от концентрации связано с частичной или полной диссоциацией его молекул на ионы, появлением сил электростатического взаимодействия этих ионов, взаимодействием ионов с молекулами растворителя. Активность связана с концентрацией через **коэффициент активности** (γ):

$$a = C \cdot \gamma. \quad (8.2.9)$$

Коэффициент активности – работа против сил, вызывающих отклонение свойств раствора от свойств идеальных растворов. Например, $pH = -\lg a_{H^+}$.

Установлено, что в малоцентрированных растворах коэффициент активности иона определяется только электростатическими взаимодействиями. Следовательно, γ зависит только от концентрации электролита и заряда иона и не зависит от природы электролита. Мерой электростатического взаимодействия является **ионная сила раствора** (I).

Связь коэффициента активности электролита с ионной силой раствора описывает предельный закон Дебая–Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -Az_+z_-\sqrt{I},$$

где A – коэффициент, зависящий от температуры и диэлектрической постоянной растворителя. Для воды при 298 К $A = 0,509$. Обычно для приближенных расчетов рассчитывают ионную силу раствора и на основании этого определяют коэффициент активности по справочным данным:

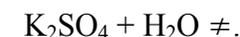
$$I = 1/2 \sum C_{mi} z_i^2. \quad (8.2.10)$$

8.2.4. Гидролиз солей

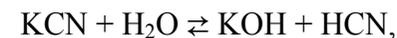
Гидролизом соли называется процесс взаимодействия ионов соли с ионами воды с изменением pH среды. Обязательным условием гидролиза является образование малодиссоциированного вещества (слабого электролита).

Качественно реакцию среды определяют с помощью индикаторов. Выделяют четыре типа реакций взаимодействия солей с водой:

1. Соль, образованная ионами сильного основания (катионами) и сильной кислоты (анионами), гидролизу не подвергается. Растворы таких солей имеют нейтральную среду $pH \approx 7$.



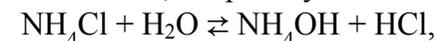
2. Соль, образованная катионами сильного основания и анионами слабой (средней) кислоты, гидролизуеться по аниону (pH раствора >7):



ионное уравнение $K^+ + CN^- + H_2O \rightleftharpoons K^+ + OH^- + HCN$,

сокращенное ионное уравнение $CN^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HCN$.

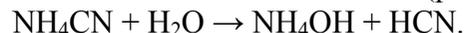
3. Соль, образованная катионами слабого основания и анионами сильной кислоты, гидролизуеться по катиону ($pH < 7$):



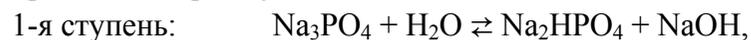
ионное уравнение $NH_4^+ + Cl^- + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+ + Cl^-$,

сокращенное ионное уравнение $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$.

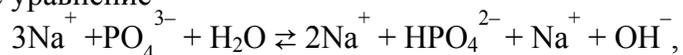
4. Соль, образованная катионами слабого основания и анионами слабой кислоты, гидролизуеться полностью до образования слабой кислоты и слабого основания (рН раствора ≈ 7):



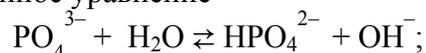
Гидролиз солей, образованных многозарядными ионами, протекает ступенчато. Например, гидролиз фосфата натрия протекает в три ступени:



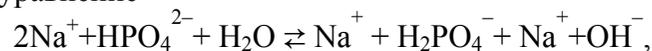
ионное уравнение



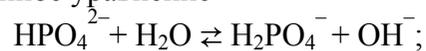
сокращенное ионное уравнение



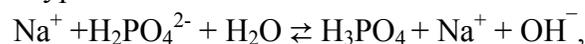
ионное уравнение



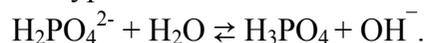
сокращенное ионное уравнение



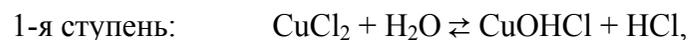
ионное уравнение



сокращенное ионное уравнение



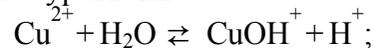
Гидролиз хлорида меди протекает в две ступени:



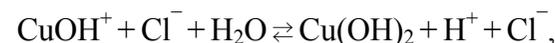
ионное уравнение



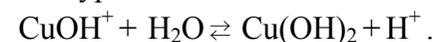
сокращенное ионное уравнение



ионное уравнение



сокращенное ионное уравнение



При комнатной температуре соли гидролизуются, как правило, только по 1-й ступени, за исключением солей, образованных катионом слабого основания и анионом слабой кислоты.

Количественно реакция гидролиза характеризуется степенью гидролиза β и константой гидролиза K_Γ . **Степень гидролиза** представляет отношение концентрации гидролизированных молекул к общей концентрации вещества. Степень гидролиза зависит от температуры и концентрации веществ. Константа равновесия реакции гидролиза называется **константой гидролиза**. Она связана со степенью гидролиза следующим уравнением:

$$K_\Gamma = \frac{C\beta^2}{1-\beta}. \quad (8.2.11)$$

Константа гидролиза связана с ионным произведением воды через константы диссоциации слабых электролитов:

$$K_\Gamma = \frac{K_B}{K_{\text{ДК}}} \quad (8.2.12)$$

– гидролиз соли, образованной катионами сильного основания и анионами слабой (средней) кислоты;

$$K_\Gamma = \frac{K_B}{K_{\text{ДО}}} \quad (8.2.13)$$

– гидролиз соли, образованной катионами слабого основания и анионами сильной кислоты;

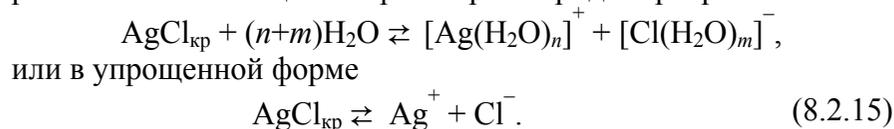
$$K_\Gamma = \frac{K_B}{K_{\text{ДО}}K_{\text{ДК}}} \quad (8.2.14)$$

– гидролиз соли, образованной катионами слабого основания и анионами слабой кислоты.

В уравнениях (8.2.12 – 8.2.14) $K_{до}$ – константа диссоциации слабого основания, $K_{дк}$ – константа диссоциации слабой кислоты.

8.2.5. Произведение растворимости

В случае равновесия в растворе малорастворимого (или практически нерастворимого вещества) выражение для константы равновесия в насыщенном растворе можно записать с использованием равновесных концентраций. Например, для равновесия в насыщенном растворе хлорида серебра



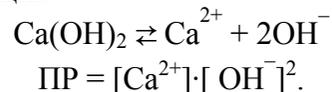
Так как растворимость малорастворимых веществ постоянна при данной температуре, то ее вносят в значение константы и концентрацию твердых веществ не учитывают при записи закона действующих масс. Выражение для константы равновесия данной реакции запишется так:

$$K_p(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

Таким образом, в насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре, ее называют **произведением растворимости** и чаще обозначают буквами ПР:

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]. \quad (8.2.16)$$

Например, для реакции



Значения произведений растворимости малорастворимых веществ являются справочными величинами. Зная произведение растворимости, легко рассчитать концентрацию вещества в насыщенном растворе, т. е. растворимость.

Если при проведении химической реакции в растворе появляются ионы, входящие в состав малорастворимого вещества, то, зная произведение растворимости этого вещества, легко определить, выпадет ли оно в осадок. Например, для реакции 8.2.15: если $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > \text{ПР}(\text{AgCl})$, то вещество выпадет в осадок; если $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < \text{ПР}(\text{AgCl})$, то вещество не выпадет в осадок.

8.3. Примеры решения задач

Пример 1

Сколько граммов сульфата натрия и воды нужно для приготовления 300 г 5 %-го раствора?

Решение

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) / 100 = (5 \cdot 300) / 100 = 15 \text{ г},$$

где $\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ – массовая доля в %, m – масса раствора в г,

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 300 \text{ г} - 15 \text{ г} = 285 \text{ г}.$$

Таким образом, для приготовления 300 г 5 %-го раствора сульфата натрия надо взять 15 г Na_2SO_4 и 285 г воды.

Пример 2

Какую массу хромата калия K_2CrO_4 нужно взять для приготовления 1,2 л 0,1 М раствора?

Решение

$$m(\text{K}_2\text{CrO}_4) = C(\text{K}_2\text{CrO}_4) \cdot V \cdot M(\text{K}_2\text{CrO}_4) =$$

$$= 0,1 \text{ моль/л} \cdot 1,2 \text{ л} \cdot 194 \text{ г/моль} = 23,3 \text{ г}.$$

Таким образом, для приготовления 1,2 л 0,1 М раствора нужно взять 23,3 г K_2CrO_4 и растворить в воде, а объем довести до 1,2 литра.

Пример 3

Рассчитайте молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента 70 %-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,615 \text{ г/мл}$).

Решение

Для вычисления надо знать число граммов H_2SO_4 в 1 л раствора. 70 %-й раствор H_2SO_4 содержит 70 г H_2SO_4 в 100 г раствора. Это весовое количество раствора занимает объём

$$V = 100 / 1,615 = 61,92 \text{ мл,}$$

следовательно, в 1 л раствора содержится

$$70 \cdot 1000 / 61,92 = 1130,49 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Отсюда молярная концентрация данного раствора равна:

$$1130,49 / M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1130,49 / 98 = 11,53 \text{ М.}$$

Молярная концентрация эквивалента этого раствора (считая, что кислота используется в реакции в качестве двухосновной) равна

$$1130,49 / 49 = 23,06 \text{ н.}$$

Пример 4

Какова молярная концентрация и молярная концентрация эквивалента 12 %-го раствора серной кислоты, плотность которого $\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$?

Решение

Молярная масса серной кислоты равна 98 г/моль. Следовательно,

$$M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 : 2 = 49 \text{ г экв./моль.}$$

Подставляя необходимые значения в формулы, получим:

а) молярная концентрация 12 %-го раствора серной кислоты равна

$$C_M = (12 \cdot 1,08 \cdot 10) / 98 = 1,32 \text{ моль/л;}$$

б) молярная концентрация эквивалента 12 %-го раствора серной кислоты равна

$$C_H = (12 \cdot 1,08 \cdot 10) / 49 = 2,64 \text{ моль экв./л.}$$

Пример 5

Иногда в лабораторной практике приходится пересчитывать молярную концентрацию в молярную концентрацию эквивалента и наоборот. Для пересчета из одной концентрации в другую можно использовать формулу

$$C_M = C_H \cdot f_{\text{э}}.$$

Молярная концентрация 0,5 н Na_2CO_3

$$C_M = 0,5 \cdot 1/2 = 0,25 \text{ моль/л.}$$

Пример 6

Раствор, содержащий 3,04 г камфары $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ в 100 г бензола, кипит при $80,714^\circ\text{C}$. Температура кипения бензола $80,2^\circ\text{C}$. Вычислите эбуллиоскопическую константу бензола.

Решение

Так как раствор камфары в бензоле – это раствор неэлектролита, то для решения воспользуемся формулой 8.1.3:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{E \cdot m_{\text{р.в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{р.в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}},$$

отсюда

$$E = \frac{T_{\text{кип}} \cdot M_{\text{р.в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}}{1000 \cdot m_{\text{р.в-ва}}}, \quad M(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}) = 152 \text{ г/моль,}$$

$$E = \frac{0,514 \cdot 152 \cdot 100}{1000 \cdot 3,04} = 2,57^\circ.$$

Пример 7

При 20°C осмотическое давление водного раствора, в 100 мл которого содержится 6,33 г гематина, равно 243,4 кПа. Определите молярную массу гематина.

Решение

Для решения воспользуемся формулой 8.1.4. Найдем из нее молярность раствора

$$C_M = \pi / RT = 243,4 / (8,31 \cdot 293) = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Теперь вычислим молярную массу гематина. В 100 мл воды содержится 6,33 г гематина, значит в 1000 мл (1 л) – 63,3 г. Отсюда 63,3 – это 0,1 моля, а 1 моль составит 633 г:

$$M(\text{гематина}) = 633 \text{ г/моль.}$$

Пример 8

Рассчитайте рН 0,002 М раствора H_2CO_3 .

Решение

При расчетах рН слабых электролитов можно использовать формулу $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$ и учитывать только первую ступень диссоциации:



Константу диссоциации по первой ступени для угольной кислоты находим в приложении: $K_{\text{д}1} = 4,45 \cdot 10^{-7}$.

Равновесную концентрацию ионов водорода можно рассчитать двумя способами: непосредственно из выражения для $K_{\text{д}}$ и через степень диссоциации α .

1. Если принять концентрацию диссоциированных молекул за C , то равновесные концентрации C_{H^+} и $C_{\text{HCO}_3^-} = C$, а равновесная концентрация недиссоциированных молекул $C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = (0,002 - C)$. Подставим эти значения в выражение для $K_{\text{д}}$:

$$K_{\text{д}} = \frac{CC}{0,002 - C} = 4,45 \cdot 10^{-7}$$

Решая это уравнение относительно C , получим

$$C = C_{\text{H}^+} = 3 \cdot 10^{-5}. \text{ Откуда } \text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = 4,52.$$

2. Поскольку $K_{\text{д}} < 10^{-4}$, то в данном случае можно рассчитать по упрощенному выражению закона разбавления Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_0}} = \sqrt{\frac{4,45 \cdot 10^{-7}}{2 \cdot 10^{-3}}} = 1,49 \cdot 10^{-2}.$$

В соответствии с уравнением диссоциации концентрация ионов C_{H^+} равна концентрации $C_{\text{HCO}_3^-}$ и концентрации диссоциированных по первой ступени молекул H_2CO_3 . Тогда, по определению:

$$\alpha = C/C_0 = C_{\text{H}^+} / C_0 \text{ и } C_{\text{H}^+} = \alpha C_0 = 1,49 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 2,98 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = 4,52.$$

Пример 9

Рассчитайте рН 0,05 М раствора КОН.

Решение

Так как КОН сильный электролит, то рН следует рассчитывать с учетом ионной силы раствора, т. е. через активность.

$$I = 1/2 \sum C_{mi} z_i^2 = 1/2(0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,05.$$

По справочным данным (прил. 5) находим коэффициент активности, соответствующий этой ионной силе:

$$\gamma = 0,85, \text{ тогда } a(\text{OH}^-) = \gamma \cdot C_{\text{OH}^-} = 0,85 \cdot 0,05 = 0,043 \text{ и}$$

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = 1,37, \text{ pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,37 = 12,63.$$

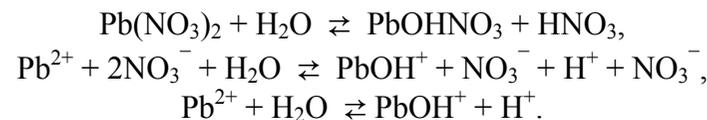
Пример 10

Рассчитайте рН и рОН 0,001 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, учитывая только первую ступень гидролиза.

Решение

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

Запишем уравнение гидролиза нитрата свинца по первой ступени:



Таким образом, концентрация H^+ обусловлена диссоциацией образующего сильного электролита – азотной кислоты. Чтобы найти концентрацию H^+ , необходимо знать степень гидролиза нитрата свинца. Воспользуемся упрощенной формулой закона Оствальда:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\text{г}}}{C_0}}; \beta = \frac{C}{C_0}.$$

В приложении находим $K_{\text{до}2} = 3,0 \cdot 10^{-8}$. Обратите внимание, что в данном случае используется константа диссоциации основания по второй ступени.

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{до}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{3 \cdot 10^{-8}} = 0,33 \cdot 10^{-6},$$

отсюда

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0}} = \sqrt{\frac{0,33 \cdot 10^{-6}}{0,001}} = \sqrt{3,3 \cdot 10^{-4}} = 1,82 \cdot 10^{-2},$$

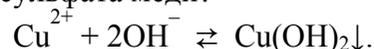
$$C = \beta C_0 = 1,82 \cdot 10^{-2} \cdot 0,001 = 1,82 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{pH} = -\lg [1,82 \cdot 10^{-5}] = 5 + 0,26 = 5,26,$$

$$\text{pOH} = 14 - 5,26 = 8,74.$$

Пример 11

Выпадет ли осадок гидроксида меди при добавлении 100 мл 0,01 М раствора гидроксида кальция к равному по объему 0,001 М раствору сульфата меди?



Решение

Осадок гидроксида меди образуется, если произведение концентраций ионов Cu^{2+} и OH^{-} будет больше произведения растворимости этого малорастворимого гидроксида. После сливания равных по объему растворов общий объем раствора станет в два раза больше, чем объем каждого из исходных растворов, следовательно, начальная концентрация каждого из реагирующих веществ уменьшится вдвое. Концентрация в полученном растворе ионов меди

$$C(\text{Cu}^{2+}) = 0,001/2 = 0,0005 \text{ моль/л.}$$

Концентрация гидроксид-ионов –

$$C(\text{OH}^{-}) = \frac{2 \cdot 0,001}{2} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Произведение растворимости гидроксида меди

$$\text{ПР}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = 5,6 \cdot 10^{-20} \text{ моль}^3/\text{л}^3.$$

Произведение концентраций ионов в растворе

$$[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2 = 0,0005 \text{ моль/л} \cdot (0,01 \text{ моль/л})^2 = 5 \cdot 10^{-8} \text{ моль}^3/\text{л}^3.$$

Произведение концентраций больше произведения растворимости, следовательно, осадок выпадет.

8.4. Задачи для самостоятельного решения

241. 19 мл 11 %-го раствора KOH ($\rho = 1,01 \text{ г/см}^3$) смешали с 200 мл воды. Рассчитайте молярную долю полученного раствора.

Ответ: $\omega = 0,31 \%$.

242. На нейтрализацию 50 см³ раствора кислоты израсходовано 25 см³ 0,5 н раствора щелочи. Чему равна молярная концентрация эквивалента (нормальность) кислоты?

Ответ: $C_{\text{H}} = 0,25 \text{ моль экв/л.}$

243. Какой объем 50 %-го раствора KOH ($\rho = 1,538 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 3 л 0,1 М раствора KOH?

Ответ: $V = 21,85 \text{ мл.}$

244. Вычислите молярную концентрацию 20 %-го раствора хлорида кальция ($\rho = 1,178 \text{ г/см}^3$)

Ответ: $C_{\text{M}} = 2,12 \text{ моль/л.}$

245. 5 мл 30 %-го раствора NaOH ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$) смешали с 1 литром воды. Какова молярная концентрация полученного раствора?

Ответ: $C_{\text{M}} = 0,04 \text{ моль/л.}$

246. Какой объем 20 %-го раствора KOH ($\rho = 1,238 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 2 л 0,2 М раствора KOH?

Ответ: $V = 90,47 \text{ мл.}$

247. Чему равна массовая концентрация 3 М раствора NaOH ($\rho = 1,328 \text{ г/см}^3$)?

Ответ: $\omega = 9 \%$.

248. 3 г H₂SO₄ растворено в 50 мл воды. Чему равна молярная концентрация эквивалента данного раствора, если его плотность составляет 1,01 г/см³?

Ответ: $C_{\text{H}} = 1,17 \text{ моль экв/л.}$

249. Определите массу 3 %-го раствора пероксида водорода, если он получен при разбавлении 50 г 30 %-го раствора.

Ответ: $m = 500 \text{ г.}$

250. Определите массы исходных растворов с массовыми долями гидроксида натрия 5 и 40 %, если при их смешивании образовался раствор массой 210 г с массовой долей гидроксида натрия 10 %.

Ответ: m (40 %-го р-ра) = 30 г, m (5 %-го р-ра) = 180 г.

251. Сколько граммов хлористого калия надо растворить в 90 г 8 %-го раствора этой соли, чтобы полученный раствор стал 10 %-м?

Ответ: $m = 2$ г.

252. Вычислите молярную концентрацию 20 %-го раствора хлорида лития.

Ответ: $C_m = 7,3$ моль/кг.

253. Упарили 60 г 5 %-го раствора сульфата меди до 50 г. Определите массовую долю соли в полученном растворе.

Ответ: $\omega = 6$ %.

254. Определите объемы исходных растворов с массовыми долями гидроксида натрия 2 % и 6 %, если при их смешивании образовался раствор объемом 1000 мл с массовой долей гидроксида натрия 3 %. Считать плотности растворов равными 1 г/см³.

Ответ: V (2 %-го р-ра) = 750 мл, V (6 %-го р-ра) = 250 мл.

255. Упарили 100 г 15 %-го раствора сульфата калия до 80 г. Определите массовую долю соли в полученном растворе.

Ответ: $\omega = 18,75$ %.

256. Рассчитайте молярность и нормальность 7 %-го раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,15$ г/мл).

Ответ: $C_H = 2,46$ моль экв/л, $C_M = 0,82$ моль/л.

257. 10 г Na_3PO_4 растворили в 590 мл воды. ρ раствора составила 1,07 г/см³. Определите молярную концентрацию и титр полученного раствора.

Ответ: $C_M = 0,1$ моль/л, $T = 0,018$ г/мл

258. В каком объеме 0,1 н раствора содержится 8 г сульфата меди?

Ответ: $V = 1$ л.

259. Необходимо получить 0,1 г серебра. Какой объем 0,001 М раствора нитрата серебра для этого потребуется?

Ответ: $V = 1$ л.

260. Сколько миллилитров 2 М раствора нитрата натрия ($\rho = 1,05$ г/мл) необходимо взять для приготовления 1 литра раствора с молярностью 0,01 моль/кг?

Ответ: $V = 4,42$ мл.

261. Вычислите массовую концентрацию водного раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$, зная, что температура кристаллизации раствора $-0,93$ °С. Криоскопическая константа воды 1,86 °.

Ответ: $\omega = 14,6$ %

262. Раствор, содержащий 0,15 г неэлектролита в 100 г бензола, кристаллизуется при 5,296 °С. Температура кристаллизации бензола 5,5 °С. Криоскопическая константа бензола 5,1°. Вычислите молярную массу растворенного вещества.

Ответ: $M = 37,5$ г/моль.

263. Вычислите температуру кристаллизации раствора мочевины $(NH_2)_2CO$, содержащего 5 г мочевины в 150 г воды. Криоскопическая константа воды 1,86°.

Ответ: $T = -1,03$ °С.

264. Раствор, содержащий 3,04 г камфары $C_{10}H_{16}O$ в 100 г бензола, кипит при 80,714 °С. Температура кипения бензола 80,2 °С. Вычислите эбуллиоскопическую константу бензола.

Ответ: $E = 2,57$ °.

265. Вычислите молярную массу неэлектролита, зная, что раствор, содержащий 2,25 г этого вещества в 250 г воды, кристаллизуется при 0,279 °С. Криоскопическая константа воды 1,86°.

Ответ: $M = 60$ г/моль.

266. Вычислите температуру кипения 5 %-го раствора нафталина $C_{10}H_8$ в бензоле. Температура кипения бензола 80,2 °С. Эбуллиоскопическая константа его 2,57°.

Ответ: $T = 81,257$ °С.

267. Вычислите массовую концентрацию водного раствора глицерина $C_3H_5(OH)_3$, зная, что этот раствор кипит при $100,39^\circ C$. Эбуллиоскопическая константа воды $0,52^\circ$.

Ответ: $\omega = 6,45\%$.

268. Раствор, содержащий 25,65 г некоторого неэлектролита в 300 г воды, кристаллизуется при $-0,465^\circ C$. Вычислите молярную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$.

Ответ: $M = 342$ г/моль.

269. Вычислите криоскопическую константу уксусной кислоты, зная, что раствор, содержащий 4,25 г антрацена $C_{14}H_{10}$ в 100 г уксусной кислоты, кристаллизуется при $15,718^\circ C$. Температура кристаллизации уксусной кислоты $16,65^\circ C$.

Ответ: $K = 3,9^\circ$.

270. Температура кристаллизации раствора, содержащего 66,3 г некоторого электролита в 500 г воды, равна $0,558^\circ C$. Вычислите молярную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$.

Ответ: $M = 442$ г/моль.

271. Какую массу анилина $C_6H_5NH_2$ следует растворить в 50 г этилового эфира, чтобы температура кипения раствора была выше температуры кипения этилового эфира на $0,53^\circ C$. Эбуллиоскопическая константа этилового эфира $2,12^\circ$.

Ответ: $m = 1,16$ г.

272. Вычислите температуру кристаллизации 2 %-го водного раствора этилового спирта C_2H_5OH . Криоскопическая константа воды $1,86^\circ$.

Ответ: $T = -0,825^\circ C$.

273. Какую массу анилина $C_6H_5NH_2$ следует растворить в 50 г этилового эфира, чтобы температура кипения раствора была выше температуры кипения этилового эфира на $5,3^\circ C$. Эбуллиоскопическая константа этилового эфира $2,12^\circ$.

Ответ: $m = 1,16$ г.

274. Чему равно осмотическое давление 0,5 М раствора глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) при $25^\circ C$?

Ответ: $P_{осм} = 1,238 \cdot 10^5$ Па.

275. При $25^\circ C$ осмотическое давление некоторого водного раствора равно 1,24 МПа. Вычислить осмотическое давление этого раствора при $0^\circ C$.

Ответ: $P_{осм} = 1,14$ МПа.

276. В каком отношении должны находиться массы воды и этилового спирта, чтобы при их смешении получить раствор, кристаллизующийся при $-20^\circ C$?

Ответ: $m(C_2H_5OH) / m(H_2O) = 49/100$.

277. Раствор 20 г гемоглобина в 1 л воды имеет осмотическое давление $7,52 \cdot 10^{-3}$ атм при $25^\circ C$. Определить молярную массу гемоглобина.

Ответ: $M = 6666,7$ г/моль.

278. Чему равно давление насыщенного пара над 10 %-м водным раствором карбамида $CO(NH_2)_2$, при $100^\circ C$. $P_{H_2O} = 3,166$ кПа ($25^\circ C$).

Ответ: $P = 3,83$ кПа

279. При 293 К давление насыщенного пара над водой равно 2,34 кПа. Сколько граммов глицерина $C_3H_5(OH)_3$ необходимо растворить в 180 г воды, чтобы понизить давление пара на 133,3 Па?

Ответ: $m = 1217$ г.

280. В радиатор автомобиля налили 9 л воды и прибавили 2 л метилового спирта CH_3OH ($\rho = 0,8$ г/см³). При какой минимальной температуре можно после этого оставлять автомобиль на открытом воздухе, не опасаясь, что вода в радиаторе замерзнет?

Ответ: $T = -10,3^\circ C$.

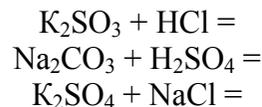
281. Рассчитайте pH 0,02 М раствора CH_3COOH .

Ответ: $pH = 3,22$.

282. Вычислите степень диссоциации и рН 0,001 М раствора HCN.

Ответ: $\alpha = 0,89 \cdot 10^{-3}$, рН = 6,05.

283. Закончите уравнение реакции (в случае если реакция возможна):



Запишите полное и сокращенное ионные уравнения данных реакций. Поясните ответы.

284. Рассчитайте рН 0,001 М раствора Ba(OH)₂, если его $\gamma = 0,9$.

Ответ: рН = 11,25.

285. В каком направлении смещено равновесие в системе
 $\text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCN} = 2\text{KCN} + \text{H}_2\text{SO}_3$?

Ответ обоснуйте, руководствуясь значениями констант диссоциации продуктов реакции и исходных веществ.

286. Определите молярную концентрацию раствора KOH, если рН раствора равен 10, а коэффициент активности равен 0,95.

Ответ: $C = 1,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

287. Рассчитайте рН и рОН 0,0005 М раствора NaOH, если коэффициент его активности равен 1.

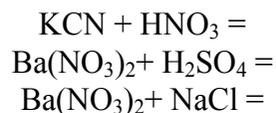
Ответ: рН = 10,7, рОН = 3,3.

288. Определите молярную концентрацию раствора HNO₂, если рН раствора равен 4.

Ответ: $C = 1,25$ моль/л.

289. Диссоциация каких из приведенных ниже веществ протекает ступенчато: H₃PO₄, H₂SiO₃, H₂SO₄? Почему? Запишите выражения для констант диссоциации каждой ступени.

290. Закончите уравнение реакции (в случае, если реакция возможна):



Запишите полное и сокращенное ионные уравнения данных реакций. Поясните ответы.

291. Определите молярную концентрацию раствора Sr(OH)₂, если рН раствора равен 11, а коэффициент его активности равен 0,89.

Ответ: $C = 5,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

292. Какой раствор будет более кислым: 1 М HCN или 1 М HCN в присутствии 1М KCN. Ваше утверждение докажете, руководствуясь значением константы диссоциации соответствующей кислоты и рассчитав концентрации ионов H⁺ в обоих случаях.

Ответ: рН (1 М HCN) = 0,61,
рН (1 М KCN + 1 М HCN) = 1,17.

293. В каком направлении смещено равновесие в системе
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} = 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Pb}(\text{OH})_2$?

Ответ обоснуйте, руководствуясь значениями констант диссоциации продуктов реакции и исходных веществ.

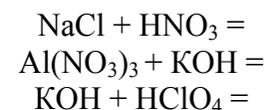
294. Рассчитайте рН и рОН 0,0001 М раствора H₂CO₃, учитывая только первую ступень диссоциации.

Ответ: : рН = 5,17, рОН = 8,83.

295. Определите молярную концентрацию раствора H₂S, если рН раствора равен 5. Учитывайте только первую ступень диссоциации кислоты.

Ответ: $C = 9,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

296. Закончите уравнение реакции (в случае, если реакция возможна):



Запишите полное и сокращенное ионные уравнения данных реакций. Поясните ответы.

297. Рассчитайте рН и рОН 0,00001 М раствора Pb(OH)₂, учитывая обе ступени диссоциации.

Ответ: рН = 8,98, рОН = 5,02.

298. CO_2 реагирует с водой медленнее, чем SO_2 . Объясните различие в скоростях реакций, руководствуясь значениями констант диссоциации продуктов реакции.

299. Рассчитайте, как изменится pH 0,005 М раствора КОН при введении в него 0,03 моль/л KCl. Вычисление проведите, руководствуясь значениями ионной силы обоих растворов.

Ответ: $\text{pH}_1=11,7$, $\text{pH}_2 = 11,64$.

300. Определите pH 0,01 М раствора NH_4OH .

Ответ: $\text{pH} = 10$.

301. Составьте ионное и молекулярное уравнения гидролиза K_2S . Определите pH ($7 < \text{pH} < 7$) раствора этой соли.

302. Выпадет ли осадок сульфата серебра при сливании равных объемов 0,02 М раствора сульфата натрия и 0,04 М раствора нитрата серебра?

Ответ: $[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0,4 \cdot 10^{-5}$.

303. Вычислите pH в следующих водных растворах: 1 М KCN и 1 М NaHCO_3 .

Ответ: $\text{pH}(\text{KCN})= 7,55$; $\text{pH}(\text{NaHCO}_3) = 10,17$.

304. В каком минимальном количестве воды нужно растворить 1 г гидроксида свинца (II), чтобы он растворился без остатка?

Ответ: $V(\text{H}_2\text{O}) = 658$ л.

305. Какая соль более полно гидролизуеться: а) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ или NH_4Cl ; б) K_2S или Al_2S_3 . Ответ обоснуйте. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

306. Растворимость PbCl_2 в воде при 25°C составляет 0,017 моль/л; вычислите произведение растворимости данной соли при этой температуре.

Ответ: $\text{PP} = 2,12 \cdot 10^{-5}$.

307. Составьте ионное и молекулярное уравнения гидролиза NH_4Cl . Определите pH ($7 < \text{pH} < 7$) раствора этой соли.

308. Растворимость гидроксида магния при 18°C равна

$1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Найти произведение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при этой температуре.

Ответ: $\text{PP} = 1,96 \cdot 10^{-11}$.

309. Какая из двух солей в большей степени подвергается гидролизу: Na_2CO_3 или Na_2SO_3 ; FeCl_3 или FeCl_2 ? Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

310. Рассчитайте pH и pOH 0,0005 М раствора нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Учитывайте только первую ступень гидролиза.

Ответ: $\text{pH} = 4,89$; $\text{pOH} = 9,11$.

311. Какая из солей подвергается гидролизу: KNO_3 или FeCl_3 ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Определите pH ($7 < \text{pH} < 7$) растворов этих солей.

312. Какие из солей подвергаются гидролизу: Na_2SO_4 , ZnCl_2 ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Определите pH ($7 < \text{pH} < 7$) растворов этих солей.

313. Составьте ионное и молекулярное уравнения гидролиза K_3PO_4 . Определите pH ($7 < \text{pH} < 7$) раствора этой соли.

314. Составьте ионное и молекулярное уравнения гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Определите pH ($7 < \text{pH} < 7$) раствора этой соли.

315. Вычислите степень гидролиза раствора сульфита калия K_2SO_3 с концентрацией раствора $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л для обеих ступеней гидролиза.

Ответ: $\beta_1 = 0,126$; $\beta_2 = 0,68 \cdot 10^{-3}$.

316. Какая из двух солей в большей степени подвергается гидролизу: а) NaCN или NaClO ; б) MgCl_2 или ZnCl_2 ? Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

317. Вычислите pH 0,0001 М раствора карбоната натрия. Учитывайте только первую ступень гидролиза.

Ответ: $\text{pH} = 10,17$.

318. Во сколько раз растворимость AgCl в 0,001 М растворе NaCl меньше, чем в воде?

Ответ: в 84,3 раза.

319. Определить степень гидролиза и pH 0,1 М раствора фосфата калия, учитывая только первую степень гидролиза.

Ответ: $\beta = 2,8 \cdot 10^{-2}$; $\text{pH} = 11,45$.

320. Какой раствор будет более щелочным – 1 М KCN или 1 М KClO ? Почему?

Контрольные вопросы

1. Что такое концентрация раствора?
2. Может ли твердый сплав быть раствором?
3. Какие свойства растворов называют коллигативными?
4. Будет ли отличаться способ расчета температуры замедления для раствора сахара и раствора хлорида натрия? Почему?
5. Чем отличаются электролиты от неэлектролитов?
6. Применим ли закон разбавления Оствальда для растворов электролитов? Почему?
7. Дайте определение водородного показателя.
8. В каком случае для расчета среды раствора используют коэффициент активности?
9. Что такое ионная сила раствора?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная литература

1. Овчинников, В.В. Химия в строительстве / В.В. Овчинников // Статьи Соросовского образовательного журнала [электронный ресурс] – pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/998.html. – 2000.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка; под ред. А.И. Ермакова. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с.
3. Задачи и упражнения по общей химии: учебное пособие / Б.И. Адамсон, О.Н. Гончарук, В.Н. Камышова и [др.]; под ред. Н.В. Коровина. – М.: Высш. шк.: 2008. – 256 с.
4. Шиманович, И.Л. Химия: методические указания, программа, решение типовых задач, программированные вопросы для самопроверки и контрольные задания для студентов-заочников инженерно-технических специальностей вузов / И.Л. Шиманович. – 2003. – 128 с.
5. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учебное пособие для вузов / Н.Л. Глинка; под ред. В. А. Рабиновича и Х.М. Рубинной. – М.: Интеграл-Пресс, 2006. – 240 с.
6. Коровин, Н.В. Общая химия / Н.В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2002. – 558 с.

Дополнительная литература

1. Первухин, О.К. Колебательные реакции: методическое пособие / О. К. Первухин. – СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского университета. – 1999. – 45 с.
2. Пресс, И.А. Химия. Превращение вещества: учеб. пособие / И.А. Пресс. – СПб.: СЗТУ, 2004. – 219 с.
3. Ратинов, В.Б. Химия в строительстве / В.Б. Ратинов, Ф.М. Иванов. – М.: Стройиздат. – 1977. – 220 с.
4. Физическая химия / под ред. Б.П. Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Перечень задач для выполнения контрольных работ

| № варианта | Номера задач | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|--------------|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 1 | 21 | 41 | 61 | 81 | 101 | 121 | 141 | 161 | 181 | 201 | 221 | 241 | 261 | 281 | 301 |
| 2 | 2 | 22 | 42 | 62 | 82 | 102 | 122 | 142 | 162 | 182 | 202 | 222 | 242 | 262 | 282 | 302 |
| 3 | 3 | 23 | 43 | 63 | 83 | 103 | 123 | 143 | 163 | 183 | 203 | 223 | 243 | 263 | 283 | 303 |
| 4 | 4 | 24 | 44 | 64 | 84 | 104 | 124 | 144 | 164 | 184 | 204 | 224 | 244 | 264 | 284 | 304 |
| 5 | 5 | 25 | 45 | 65 | 85 | 105 | 125 | 145 | 165 | 185 | 205 | 225 | 245 | 265 | 285 | 305 |
| 6 | 6 | 26 | 46 | 66 | 86 | 106 | 126 | 146 | 166 | 186 | 206 | 226 | 246 | 266 | 286 | 306 |
| 7 | 7 | 27 | 47 | 67 | 87 | 107 | 127 | 147 | 167 | 187 | 207 | 227 | 247 | 267 | 287 | 307 |
| 8 | 8 | 28 | 48 | 68 | 88 | 108 | 128 | 148 | 168 | 188 | 208 | 228 | 248 | 268 | 288 | 308 |
| 9 | 9 | 29 | 49 | 69 | 89 | 109 | 129 | 149 | 169 | 189 | 209 | 229 | 249 | 269 | 289 | 309 |
| 10 | 10 | 30 | 50 | 70 | 90 | 110 | 130 | 150 | 170 | 190 | 210 | 230 | 250 | 270 | 290 | 310 |
| 11 | 11 | 31 | 51 | 71 | 91 | 111 | 131 | 151 | 171 | 191 | 211 | 231 | 251 | 271 | 291 | 311 |
| 12 | 12 | 32 | 52 | 72 | 92 | 112 | 132 | 152 | 172 | 192 | 212 | 232 | 252 | 272 | 292 | 312 |
| 13 | 13 | 33 | 53 | 73 | 93 | 113 | 133 | 153 | 173 | 193 | 213 | 233 | 253 | 273 | 293 | 313 |
| 14 | 14 | 34 | 54 | 74 | 94 | 114 | 134 | 154 | 174 | 194 | 214 | 234 | 254 | 274 | 294 | 314 |
| 15 | 15 | 35 | 55 | 75 | 95 | 115 | 135 | 155 | 175 | 195 | 215 | 235 | 255 | 275 | 295 | 315 |
| 16 | 16 | 36 | 56 | 76 | 96 | 116 | 136 | 156 | 176 | 196 | 216 | 236 | 256 | 276 | 296 | 316 |
| 17 | 17 | 37 | 57 | 77 | 97 | 117 | 137 | 157 | 177 | 197 | 217 | 237 | 257 | 277 | 297 | 317 |
| 18 | 18 | 38 | 58 | 78 | 98 | 118 | 138 | 158 | 178 | 198 | 218 | 238 | 258 | 278 | 298 | 318 |
| 19 | 19 | 39 | 59 | 79 | 99 | 119 | 139 | 159 | 179 | 199 | 219 | 239 | 259 | 279 | 299 | 319 |
| 20 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 | 200 | 220 | 240 | 260 | 280 | 300 | 320 |

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Список важнейших кислот

| <i>Бескислородные</i> | | | | | |
|---|------------------------------|--|-------------|--------------------------------|----------------|
| <i>Кислота</i> | | <i>Кислотный остаток</i> | | <i>Ангидрид</i> | |
| Формула | Название | Формула | Название | Формула | Название |
| HF | Фтороводородная (плавиковая) | F ⁻ | Фторид | Нет | Нет |
| HCl | Хлороводородная (соляная) | Cl ⁻ | Хлорид | Нет | Нет |
| HBr | Бромоводородная | Br ⁻ | Бромид | Нет | Нет |
| HI | Иодоводородная | I ⁻ | Иодид | Нет | Нет |
| H ₂ S | Сероводородная | S ²⁻ | Сульфид | Нет | Нет |
| <i>Кислородсодержащие</i> | | | | | |
| H ₃ BO ₃ | Борная | BO ₃ ³⁻ | Борат | B ₂ O ₃ | Борный |
| H ₂ CO ₃ | Угльная | CO ₃ ²⁻ | Карбонат | CO ₂ | Угльный |
| HClO | Хлорноватистая | ClO ⁻ | Гипохлорит | Cl ₂ O | Хлорноватистый |
| HClO ₂ | Хлористая | ClO ₂ ⁻ | Хлорит | Нет | Нет |
| HClO ₃ | Хлорноватая | ClO ₃ ⁻ | Хлорат | Нет | Нет |
| HClO ₄ | Хлорная | ClO ₄ ⁻ | Перхлорат | Cl ₂ O ₇ | Хлорный |
| H ₂ CrO ₄ | Хромовая | CrO ₄ ²⁻ | Хромат | CrO ₃ | Хромовый |
| H ₂ Cr ₂ O ₇ | Дихромовая | Cr ₂ O ₇ ²⁻ | Дихромат | CrO ₃ | Хромовый |
| HMnO ₄ | Марганцовая | MnO ₄ ⁻ | Перманганат | Mn ₂ O ₇ | Марганцовый |
| H ₂ MnO ₄ | Марганцовистая | MnO ₄ ²⁻ | Манганат | MnO ₃ | Марганцовистый |
| HNO ₂ | Азотистая | NO ₂ ⁻ | Нитрит | N ₂ O ₃ | Азотистый |
| HNO ₃ | Азотная | NO ₃ ⁻ | Нитрат | N ₂ O ₅ | Азотный |
| HPO ₃ | Метафосфорная | PO ₃ ⁻ | Метафосфат | P ₂ O ₅ | Фосфорный |
| H ₃ PO ₄ | Ортофосфорная | PO ₄ ³⁻ | Ортофосфат | P ₂ O ₅ | Фосфорный |
| H ₄ P ₂ O ₇ | Дифосфорная | P ₂ O ₇ ⁴⁻ | Дифосфат | P ₂ O ₅ | Фосфорный |
| H ₂ SO ₃ | Сернистая | SO ₃ ²⁻ | Сульфит | SO ₂ | Сернистый |
| H ₂ SO ₄ | Серная | SO ₄ ²⁻ | Сульфат | SO ₃ | Серный |
| H ₂ SiO ₃ | Метакремниевая | SiO ₃ ²⁻ | Метасиликат | SiO ₂ | Кремниевый |
| H ₄ SiO ₄ | Ортокремниевая | SiO ₄ ⁴⁻ | Ортосиликат | SiO ₂ | Кремниевый |

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Стандартные термодинамические константы веществ

| Элемент | Вещество | $\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль | S^0_{298} , Дж/(моль·К) | $\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль |
|----------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| Азот | N ₂ (г) | 0 | 191,5 | 0 |
| | NH ₃ (г) | -45,9 | 192,7 | -16,5 |
| | NH ₄ Cl (к) | -314,2 | 95,8 | -203,2 |
| | NH ₄ NO ₃ (к) | -365,4 | 151,0 | -183,9 |
| | NO (г) | 91,3 | 210,6 | 87,6 |
| | NO ₂ (г) | 34,2 | 240,1 | 52,2 |
| | N ₂ O (г) | 82,0 | 219,8 | 104,1 |
| | N ₂ O ₃ (г) | 88,3 | 307,0 | 140,5 |
| | N ₂ O ₄ (г) | 9,6 | 303,8 | 98,4 |
| | N ₂ O ₅ (г) | 13,3 | 355,7 | 117,1 |
| Алюминий | Al (к) | 0 | 28,3 | 0 |
| | AlCl ₃ (к) | -704,2 | 109,3 | -628,6 |
| | Al ₂ O ₃ (к) | -1675,7 | 50,9 | -1582,3 |
| | Al(OH) ₃ (к) | -1315 | 70,1 | -1157 |
| Барий | Ba (к) | 0 | 60,7 | 0 |
| | Ba CO ₃ (к) | -1210,9 | 112,1 | -1132,8 |
| | BaO (к) | -553,5 | 70,3 | -525,8 |
| Водород | H ₂ (г) | 0 | 130,5 | 0 |
| | H ₂ O (г) | -241,8 | 188,7 | -228,6 |
| | H ₂ O (ж) | -285,8 | 69,9 | -237,2 |
| | H ₂ O ₂ (ж) | -187,9 | 109,6 | -120,5 |
| Железо | Fe (к) | 0 | 27,2 | 0 |
| | FeO (к) | -264,9 | 60,8 | -244,3 |
| | FeS (к) | -100,4 | 60,3 | -100,8 |
| | Fe ₂ O ₃ (к) | -822,2 | 87,5 | -740,3 |
| | Fe ₃ O ₄ (к) | -1117,1 | 146,2 | -1014,2 |
| Йод | I ₂ (к) | 0 | 116,15 | 0 |
| | I ₂ (г) | 62,43 | 260,6 | 19,37 |
| | HI (г) | 26,57 | 206,5 | 1,6 |

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛ. 3

| Элемент | Вещество | $\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль | S^0_{298} , Дж/(моль·К) | $\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль | |
|----------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|--------|
| Калий | K (к) | 0 | 64,2 | 0 | |
| | KCl (к) | -436,7 | 82,6 | -408,9 | |
| | KClO ₃ (к) | -391,2 | 143,0 | -289,9 | |
| | K ₂ O (к) | -363,2 | 94,1 | -322,1 | |
| Кальций | KOH (к) | -425,8 | 79,3 | -380,2 | |
| | Ca (к) | 0 | 41,6 | 0 | |
| | CaCO ₃ (к) | -1206,8 | 91,7 | -1128,4 | |
| | CaO (к) | -635,1 | 38,1 | -603,5 | |
| | Ca(OH) ₂ (к) | -985,1 | 83,4 | -807,5 | |
| Кислород | CaSiO ₃ (к) | -1636 | 82,0 | -1550,8 | |
| | O ₂ (г) | 0 | 205,0 | 0 | |
| | O ₃ (г) | 142,3 | 238,8 | 162,7 | |
| | Кремний | Si (к) | 0 | 18,8 | 0 |
| | | SiO ₂ (к) | -910,4 | 41,8 | -854,2 |
| Литий | Li ₂ O (к) | -595,8 | 37,9 | -562,1 | |
| | LiOH(к) | -487,2 | 42,8 | -442,2 | |
| Магний | Mg (к) | 0 | 32,7 | 0 | |
| | MgCO ₃ (к) | -1095,9 | 65,1 | -1012,2 | |
| | MgO (к) | -601,5 | 27,1 | -569,3 | |
| Медь | Cu (к) | 0 | 33,1 | 0 | |
| | CuCl ₂ (к) | -215,6 | 102,1 | -161,7 | |
| | Cu ₂ O (к) | -173,2 | 92,9 | -150,5 | |
| | CuO (к) | -162,0 | 42,6 | -134,3 | |
| Натрий | Na ₂ O (к) | -416,0 | 75,3 | -377,1 | |
| | NaOH (к) | -425,6 | 64,4 | -380,7 | |
| Никель | Ni (к) | 0 | 29,9 | 0 | |
| | NiO (к) | -239,7 | 37,9 | -211,6 | |
| Олово | SnO ₂ (к) | -580,8 | 52,3 | -519,3 | |
| Свинец | Pb (к) | 0 | 64,8 | 0 | |
| | PbO (к) | -217,6 | 68,7 | -188,2 | |

ОКОНЧАНИЕ ПРИЛ. 3

| Элемент | Вещество | $\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль | S^0_{298} , Дж/(моль·К) | $\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль | |
|---------|---|------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|---------|
| Сера | S (к) | 0 | 32,55 | 0 | |
| | SO ₂ (г) | -296,90 | 248,07 | -300,21 | |
| | SO ₃ (г) | -395,85 | 256,69 | -317,17 | |
| | H ₂ S (г) | -21,0 | 205,7 | -33,8 | |
| Титан | Ti (к) | 0 | 30,6 | 0 | |
| | TiO ₂ (к) | -943,9 | 50,3 | -888,6 | |
| Углерод | C (гр.) | 0 | 5,74 | 0 | |
| | CO (г) | 110,53 | 197,55 | -137,15 | |
| | CO ₂ (г) | -393,51 | 213,66 | -394,37 | |
| | C ₂ H ₄ (г) | 52,3 | 219,45 | 68,14 | |
| | C ₂ H ₂ (г) | 226,8 | 200,82 | 209,21 | |
| | C ₂ H ₆ (г) | -84,67 | 229,49 | -32,93 | |
| | C ₆ H ₆ (ж) | 49,03 | 173,26 | 124,38 | |
| | C ₆ H ₆ (г) | 82,93 | 269,2 | 129,68 | |
| | CH ₃ OH (ж) | -238,57 | 126,78 | -166,27 | |
| | C ₂ H ₅ OH (ж) | -276,98 | 160,67 | -174,15 | |
| | CH ₄ (г) | -74,85 | 186,27 | -50,85 | |
| | C ₆ H ₁₂ O ₆ (глюкоза) | -1273,0 | - | -919,5 | |
| | Фосфор | P (к) | 0 | 41,04 | 0 |
| | | P ₂ O ₅ (к) | -1507,2 | 140,3 | -1371,7 |
| Фтор | HF (г) | -270,7 | 178,7 | -272,8 | |
| Хлор | Cl ₂ (г) | 0 | 222,9 | 0 | |
| | HCl (р) | -166,9 | 56,5 | -131,2 | |
| | HCl (г) | -91,8 | 186,8 | -94,79 | |
| Цинк | Zn (к) | 0 | 41,63 | 0 | |
| | ZnO (к) | -348,11 | 43,51 | -318,10 | |

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Константы диссоциации некоторых кислот и оснований

| Формула | | K_d | Формула | | K_d |
|---|-------|----------------------|--|-------|----------------------|
| HNO ₂ | K | $5,1 \cdot 10^{-4}$ | CH ₃ COOH | K | $1,7 \cdot 10^{-5}$ |
| HBrO | K | $2,5 \cdot 10^{-9}$ | H ₃ PO ₄ | K_1 | $7,6 \cdot 10^{-3}$ |
| H ₂ B ₄ O ₇ | K_1 | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | | K_2 | $6,2 \cdot 10^{-8}$ |
| | K_2 | $2,0 \cdot 10^{-8}$ | | K_3 | $4,2 \cdot 10^{-13}$ |
| H ₂ Cr ₂ O ₇ | K_2 | $2,3 \cdot 10^{-2}$ | H ₄ P ₂ O ₇ | K_1 | $3,0 \cdot 10^{-2}$ |
| H ₄ SiO ₄ | K_1 | $1,3 \cdot 10^{-11}$ | | K_2 | $2,3 \cdot 10^{-3}$ |
| | K_2 | $1,6 \cdot 10^{-12}$ | | K_3 | $2,0 \cdot 10^{-7}$ |
| | K_3 | $2,0 \cdot 10^{-14}$ | | K_4 | $4,3 \cdot 10^{-10}$ |
| H ₂ MnO ₄ | K_1 | $1,0 \cdot 10^{-1}$ | HF | K | $6,8 \cdot 10^{-4}$ |
| | K_2 | $7,1 \cdot 10^{-11}$ | HClO ₂ | K | $1,1 \cdot 10^{-2}$ |
| H ₂ S | K_1 | $1,0 \cdot 10^{-7}$ | HClO | K | $5,0 \cdot 10^{-5}$ |
| | K_2 | $1,3 \cdot 10^{-13}$ | H ₂ CrO ₄ | K_1 | $1,1 \cdot 10^{-1}$ |
| H ₂ SO ₃ | K_1 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | | K_2 | $3,2 \cdot 10^{-7}$ |
| | K_2 | $6,2 \cdot 10^{-8}$ | NH ₄ OH | K | $1,8 \cdot 10^{-5}$ |
| HCN | K | $6,2 \cdot 10^{-10}$ | Pb(OH) ₂ | K_1 | $9,6 \cdot 10^{-4}$ |
| H ₂ CO ₃ | K_1 | $4,5 \cdot 10^{-7}$ | | K_2 | $3,0 \cdot 10^{-8}$ |
| | K_2 | $4,8 \cdot 10^{-11}$ | AgOH | K | $5,0 \cdot 10^{-3}$ |

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Приближенные значения коэффициентов активности ионов в водных растворах

| Ионы | Коэффициенты активности (γ) при ионной силе | | | | | |
|--------------|--|------------|------------|------------|------------|-----------|
| | $I = 0,001$ | $I = 0,01$ | $I = 0,02$ | $I = 0,05$ | $I = 0,07$ | $I = 0,1$ |
| Водорода | 0,98 | 0,92 | 0,91 | 0,88 | 0,86 | 0,84 |
| Однозарядные | 0,98 | 0,92 | 0,89 | 0,85 | 0,83 | 0,80 |
| Двухзарядные | 0,77 | 0,58 | 0,50 | 0,40 | 0,36 | 0,30 |
| Трехзарядные | 0,73 | 0,47 | 0,37 | 0,28 | 0,25 | 0,21 |

Учебное издание

*Г.В. Лямина, Т.С. Шепеленко,
Т.В. Лапова, Н.Г. Давыдова*

**ХИМИЯ.
СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ**

ЧАСТЬ I
Учебное пособие

Редактор Е. Ю. Глотова

Оригинал-макет подготовлен Г. В. Ляминой

Подписано в печать 16.02.2009. Формат 60×90/16.
Усл. печ. л. 10,4. Уч.-изд. л. 9,42. Тираж 1300 экз. Зак. № 64.
Изд-во ТГАСУ, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2.
Отпечатано с оригинал-макета в ООП ТГАСУ.
634003, г. Томск, ул. Партизанская, 15.