

## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ

### Тема 1. Основные понятия и законы химии

**Пример 1.** Какой объем при температуре 20° С и давлении 250 кПа занимает аммиак массой 51 г ?

**Решение:** вычислить объем газа можно, используя уравнение Менделеева–Клайперона:  $pV = mRT/M$ , где  $m$  – масса газа;  $M$  – молярная масса газа;  $R$  – универсальная газовая постоянная, значение которой определяется принятыми единицами измерения. В системе единиц СИ  $R = 8,314 \times 10^3$  Дж/(кмоль·К).

Находим объем газа по уравнению Менделеева–Клайперона, предварительно определив молярную массу аммиака,  $M(\text{NH}_3) = 17$  г/моль:

$$V = 51 \times 8,314 \times 293 / 250 \times 17 = 29,2 \text{ л.}$$

**Пример 2.** Газообразное вещество занимает объем 2,56 л при температуре 37 °С и давлении  $2,0 \times 10^5$  Па. Какой объем займет газ при нормальных условиях?

**Решение:** для приведения объема газа к нормальным условиям пользуются общей формулой, объединяющей законы Бойля–Мариотта и Гей–Люссака:

$$pV/T = p_0V_0/T_0;$$

$$V_0 = pVT_0/p_0T = 2,0 \times 10^5 \text{ Па} \times 2,56 \text{ л} \times 273 \text{ К} / 1,03 \times 10^5 \text{ Па} \times 310 \text{ К} = 4,45 \text{ л.}$$

Используются следующие данные:  $T_0 = 273$  К;  $T = 373 + 37 = 310$  К;  $p_0 = 1,013 \times 10^5$  Па.

**Пример 3.** В состав вещества входят 30,7% калия, 25,2% серы и 44% кислорода. Вывести простейшую формулу этого соединения.

**Решение:** простейшая формула показывает только соотношение между числом атомов различных элементов в молекуле вещества. Для вывода простейшей формулы сложного вещества достаточно знать его количественный состав и атомные массы элементов, его образующих. Формулу искомого вещества можно представить как  $K_xS_yO_z$ . Находим соотношение между числом атомов калия, серы и кислорода в молекуле делением содержания(%) каждого элемента в молекуле на его атомную массу.

Согласно условию задачи  $M(K) = 39$  г/моль;  $M(S) = 32$  г/моль;  $M(O) = 16$  г/моль. Находим отношения числа атомов:

$$K : S : O = 30,7/39 : 25,2/32 : 44/16 = 0,785 : 0,786 : 2,750 = 1 : 1 : 3,5$$

$$K : S : O = 2 : 2 : 7. \text{ Искомая формула соединения } K_2S_2O_7.$$

**Пример 4.** Элемент образует гидрид, где его массовая доля 75%. Определите эквивалентную массу элемента.

**Решение:** эквивалентом элемента называется такое его количество, которое соединяется с одним молем атомов водорода или замещает его в химических реакциях. Массу одного моля эквивалента элемента называют молярной массой эквивалента. Эта задача решается на основе закона эквивалентов, согласно которому химические элементы (сложные вещества)

соединяются между собой или замещают друг друга в количествах, пропорциональных их молярным массам эквивалентов.

Вычислим массовую долю водорода в гидриде

$$\omega(\text{Э}) = 100\% - 75\% = 25\%.$$

Согласно закону эквивалентов  $m(\text{Э})/m(\text{H}) = M_{\text{Э}}(\text{Э})/M_{\text{Э}}(\text{H})$ . При образовании 100 г гидрида 25 г водорода соединяются с 75 г элемента. Исходя из этого

$$M_{\text{Э}}(\text{Э}) = 1 \text{ г/моль} \times 75 \text{ г} / 25 \text{ г} = 3 \text{ г/моль}.$$

**Пример 5.** При сгорании 15 г металла образуется 28,32 г оксида металла. Вычислите эквивалентную массу металла.

**Решение:** эквивалентная масса кислорода  $M_{\text{Э}}(\text{O}) = 8 \text{ г/моль}$ . Масса кислорода в оксиде  $m(\text{O}) = 28,32 - 15,00 = 13,32 \text{ г}$ . Тогда согласно закону эквивалентов:

$$M_{\text{Э}}(\text{Me}) = M_{\text{Э}}(\text{O}) \times m(\text{Me}) / m(\text{O}) = 8 \text{ г/моль} \times 15 \text{ г} / 13,32 \text{ г} = 9 \text{ г/моль}.$$

**Пример 6.** Рассчитайте молярную массу эквивалента металла, если 1,168 г его вытеснили из кислоты 438 мл водорода, измеренного при 17°C и давлении 98642 Па.

**Решение:** приведем объем вытесненного водорода к нормальным условиям, воспользовавшись объединенным газовым уравнением

$$V_0 = P \times V \times T_0 / P_0 \times T = 98642 \times 438 \times 273 / 1,013 \times 10^5 \times 298 = 401,5 \text{ мл}$$

Эквивалентный объем водорода  $V_{\text{Э}}(\text{H}_2) = 11,2 \text{ л/моль}$  при нормальных условиях, поэтому

$$m(\text{Me}) / V(\text{H}_2) = M_{\text{Э}}(\text{Me}) / V_{\text{Э}}(\text{H}_2); M_{\text{Э}}(\text{Me}) = 1,168 \text{ г} \times 11,2 \text{ г/моль} / 0,4015 \text{ л} = 32,58 \text{ г/моль}.$$

**Пример 7.** На нейтрализацию 0,471 г фосфористой кислоты израсходовано 0,644 КОН. Вычислите молярную массу эквивалента кислоты.

**Решение:** эквивалентная масса КОН равна ее молярной массе, так как основание содержит одну гидроксогруппу и составит  $M_{\text{Э}}(\text{KOH}) = 56 \text{ г/моль}$ . Тогда согласно закону эквивалентов:

$$m(\text{кислоты}) / m(\text{KOH}) = M_{\text{Э}}(\text{кислоты}) / M_{\text{Э}}(\text{KOH});$$

$$M_{\text{Э}}(\text{кислоты}) = 56 \text{ г/моль} \times 0,471 \text{ г} / 0,644 \text{ г} = 40,96 \text{ г/моль}$$

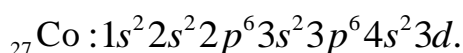
## Тема 2. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

### Пример 1.

Напишите электронную формулу кобальта, имеющего в ПСЭ №27, в порядке заполнения уровней и подуровней. Определите формирующий электрон и укажите его квантовые числа, представьте электронную конфигурацию элемента в порядке расположения уровней и подуровней. Определите тип элемента.

### Решение

Заполнение орбиталей кобальта электронами происходит в следующей последовательности:



Формирующим электроном является тот, который последним заполняет орбитали атома. У кобальта – это  $d$ -электрон. По названию подуровня формирующего электрона определяется тип элемента. Поэтому кобальт относится к  $d$ -элементам.

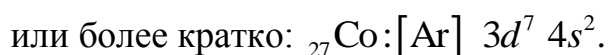
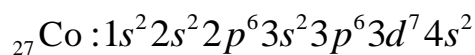
Для формирующего электрона, находящегося на  $3d$ -подуровне, главное квантовое число равно 3, орбитальное (побочное) квантовое число ( $d$ -подуровня)  $l = 2$ . Чтобы определить магнитное квантовое число  $m_l$  и спиновое квантовое число  $m_s$ , составим графическую схему заполнения  $d$ -подуровня:



$$m_l: -2 \quad -1 \quad 0 \quad +1 \quad +2.$$

Из схемы определяем:  $m_l = -1$ ;  $m_s = -1/2$ .

Электронная конфигурация кобальта в порядке расположения уровней и подуровней



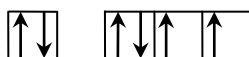
### Пример 2

Для теллура, имеющего электронную конфигурацию  ${}_{52}\text{Te}: [\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$ , укажите электронную формулу валентных подуровней элемента и покажите графически распределение электронов на этих подуровнях. Определите суммарное значение спинового квантового числа  $m_s$  электронов на каждом валентном подуровне. К какому типу элементов относится теллур?

### Решение

Формирующий  $p$ -электрон теллура расположен на последнем энергетическом уровне, поэтому подуровни этого уровня будут валентными:  $5s^2 5p^4$ .

Графическая схема валентных орбиталей



На подуровне  $5s$  суммарный спиновый момент электронов равен  $\sum m_s = 1/2 + (-1/2) = 0$ , а на подуровне  $5p$  он составляет  $\sum m_s = 3(1/2) + (-1/2) = 1$ .

Так как теллур имеет формирующий  $p$ -электрон, то он относится к  $p$ -элементам.

**Пример 3** Электронная конфигурация атомов элементов циркония и олова соответственно  ${}_{40}\text{Zr}: [\text{Kr}] 4d^2 5s^2$  и  ${}_{50}\text{Sn}: [\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$ . Объясните положение этих элементов в ПСЭ.

### Решение

Внешние электроны обоих атомов расположены на энергетическом уровне со значением главного квантового числа  $n=5$ , следовательно, это элементы 5 периода.

Формирующий  $d$ -электрон циркония находится на предвнешнем энергетическом уровне, поэтому валентные электроны элемента расположены на предвнешнем в внешнем подуровнях:  $4d^25s^2$ . У олова формирующим является  $p$ -электрон внешнего энергетического уровня, и его валентные электроны находятся лишь на внешних подуровнях  $5s^25p^2$ . Сумма валентных электронов Zr и Sn равна четырем, и оба элемента находятся в IV группе. Поскольку формирующий электрон циркония принадлежит предвнешнему уровню, то Zr – элемент побочной подгруппы В, по принадлежности формирующего электрона олова внешнему уровню Sn – элемент главной подгруппы А.

Поскольку сумма валентных электронов Zr и Sn одинакова, то они являются химическими аналогами, но не являются электронными аналогами: у них различна электронная конфигурация валентных электронов.

### Пример 4

На основании электронного строения атома серы определите число электронов, принимающих участие в восстановлении и окислении этого атома. Металлические или неметаллические свойства более выражены у данного элемента? Перечислите все валентности, которые может проявлять элемент. Какова их особенность?

### Решение

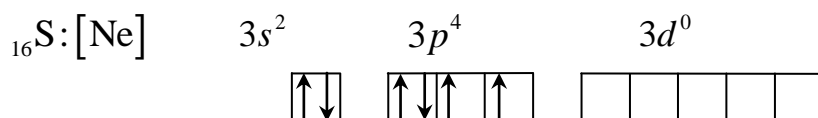
Электронная конфигурация атома серы  ${}_{16}\text{S}: 1s^22s^22p^63s^23p^4$ . До устойчивого октета на внешнем уровне атому недостает двух электронов. Принимая их, атом серы проявляет свойства окислителя (например, в  $\text{H}_2\text{S}$ ):  $\text{S} + 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{2-}$ .

Как восстановитель атом серы может отдавать электроны внешнего уровня (максимально шесть, например, в  $\text{SF}_6$ ):  $\text{S} - 6e \rightarrow \text{S}^{6+}$ .

Сера является типичным неметаллом. Валентность элемента определяется числом неспаренных электронов в атоме в основном и возбужденном состояниях. Неспаренные электроны могут принимать участие в образовании химической связи между атомами в молекулах.

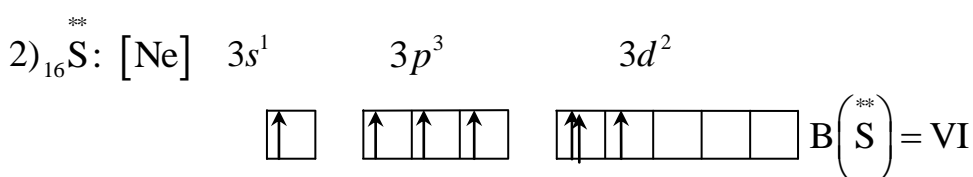
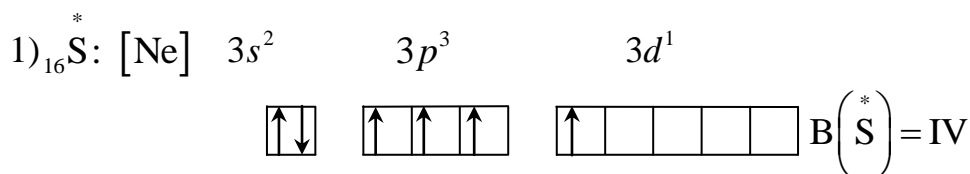
В атоме серы на последнем (валентном) энергетическом уровне есть пять свободных орбиталей  $d$ -орбиталей.

Графическая схема заполнения электронами валентных орбиталей серы в основном состоянии



показывает, что валентность (В) её в этом состоянии четная и равна двум:  $V(S) = II$ .

Последовательное возбуждение атома путем разделения (распаривания) электронных пар и перевод электронов на свободные орбитали в пределах валентного уровня создает всякий раз две новые валентности, что приводит снова к суммарной четной валентности:



Таким образом, сера может проявлять только четную валентность: II, IV, VI.

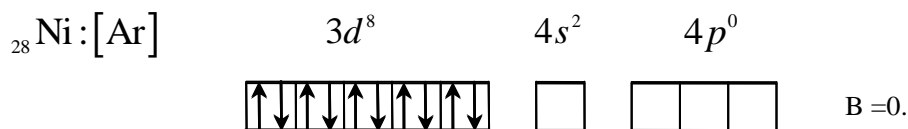
### Пример 5

Определите возможные валентности никеля (по методу ВС).

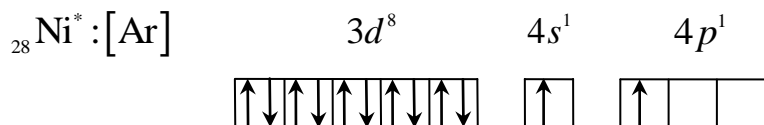
Электронная конфигурация никеля  ${}_{28}Ni: [Ar] 3d^8 4s^2$ .

### Решение

Отсутствие неспаренных электронов у атома никеля на внешнем 4-м энергетическом уровне определяет его валентность в основном состоянии, равную нулю, несмотря на то, что на предвнешнем 3d-подуровне имеются неспаренные электроны.

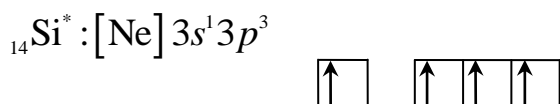


В возбужденном состоянии происходит распаривание 4-s пары электронов и валентность может быть  $V = 2, 3, 4$  (по числу неспаренных электронов)



### Пример 6

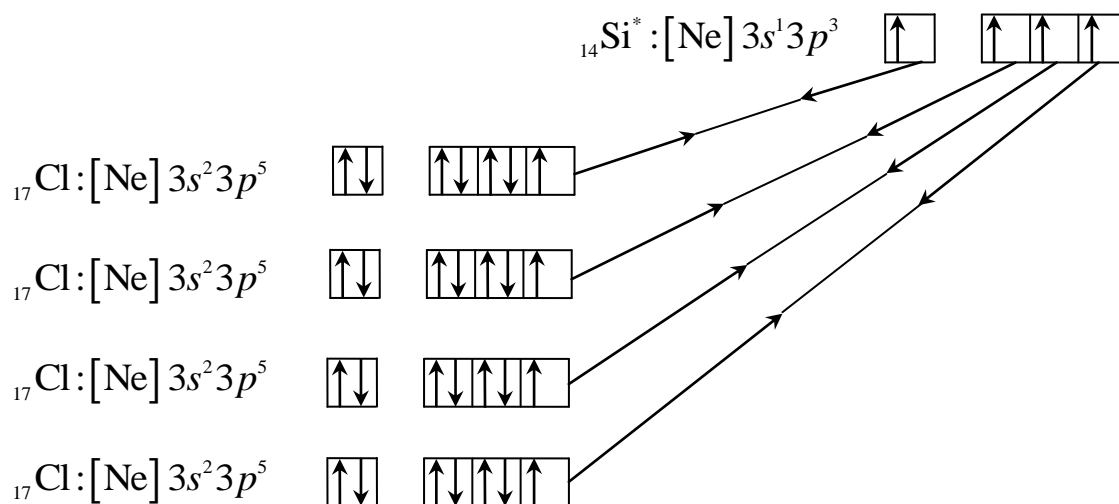
Определите механизм образования связи в молекуле  $SiCl_4$  в возбужденном состоянии



В образовании химических связей участвуют неспаренные электроны третьего внешнего энергетического уровня энергетического уровня: один электрон в  $s$ -и в  $p$ -состоянии.

Со стороны хлора  ${}_{17}\text{Cl} : [\text{Ne}] 3s^2 3p^5$  в образовании связи принимает участие имеющийся у него в невозбужденном состоянии один неспаренный  $3p$ -электрон.

При образовании молекулы  $\text{SiCl}_4$  возникают четыре гибридных электронных облака у атома кремния ( $sp$ -гибридизация), которые перекрываются с четырьмя  $3p$ -орбиталями четырех атомов хлора, образуя четыре ковалентные связи:



Поскольку все четыре связи равноценны по своей природе, то атомы хлора располагаются вокруг атома кремния симметрично, образуя тетраэдр в пространстве.

Электроотрицательность хлора почти в два раза больше электроотрицательности кремния (по Полингу), поэтому электронная плотность  $m_p$  больше смещена в сторону хлора, образуя полярную связь. Векторная сумма четырех диполей связей из-за их симметрии в пространстве равны нулю и молекула  $\text{SiCl}_4$  в целом неполярна.

### Тема 3. Химическая кинетика

#### Пример 1

Реакция между веществами А и В является простой и выражается уравнением



Начальные концентрации исходных веществ:

$$[A]_0 = 0,3 \text{ моль/л}; [B]_0 = 0,5 \text{ моль/л}.$$

Во сколько раз уменьшилась скорость реакции, когда концентрация вещества В стала равной  $[B] = 0,3 \text{ моль/л}$ ?

**Решение**

Запишем по закону действующих масс выражения для начальной и конечной скоростей реакции:

$$v_0 = k [A]_0 [B]_0^2; v = k [A][B]^2.$$

Уменьшение скорости составит

$$v_0/v = k [A]_0 [B]_0^2 / (k [A][B]^2) = [A]_0 [B]_0^2 / ([A][B]^2).$$

Для определения конечной концентрации вещества А составим систему уравнений:

$$[A] = [A]_0 - \Delta[A];$$

$$\Delta[A] = 0,5 \Delta[B];$$

$$\Delta[B] = [B]_0 - [B].$$

Выполняем вычисления:

$$\Delta[B] = 0,5 - 0,3 = 0,2 \text{ моль/л};$$

$$\Delta[A] = 0,5 \cdot 0,2 = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$[A] = 0,3 - 0,1 = 0,2 \text{ моль/л}.$$

Получаем  $v_0/v = 0,3 \cdot 0,5 / (0,2 \cdot 0,3) = 2,5$  раз.

**Пример 2**

Для реакции термического разложения этана получены следующие константы скорости реакции первого порядка:

$$T_1 = 823 \text{ К}, k_1 = 2,5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}; T_2 = 863 \text{ К}, k_2 = 23,1 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}.$$

Определить температурный коэффициент реакции  $\gamma$ .

**Решение**

По правилу Вант-Гоффа

$$k_2/k_1 = \gamma^{(T_2-T_1)/10}.$$

После логарифмирования получаем

$$\lg \gamma = 10 \lg (k_2/k_1)/(T_2-T_1) = 10 \lg (23,1 \cdot 10^5 / 2,5 \cdot 10^5) / (863 - 823) = 0,2307.$$

$$\gamma = 2,41.$$

**Пример 3**

Щелочное омыление этилового эфира уксусной кислоты характеризуется следующими константами скоростей при различных температурах:

$$T_1 = 273 \text{ К}, k_1 = 1,17 \text{ л/(моль·мин)},$$

$$T_2 = 293 \text{ К}, k_2 = 5,08 \text{ л/(моль·мин)}.$$

Вычислите энергию активации  $E$ , предэкспоненциальный множитель  $k_0$  (число общих столкновений в единице объема за единицу времени в единицах измерения константы скорости) и долю активных молекул  $\alpha$  при температуре 273 К.

### **Решение**

Запишем уравнение Аррениуса в логарифмическом виде для двух температур:

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_1}; \quad \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_2};$$

Вычитая из второго уравнения первое, получим

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT_2}.$$

После небольших преобразований имеем

$$E = RT_1 T_2 \ln \frac{(k_2/k_1)}{(T_2/T_1)} = 8,314 \cdot 273 \cdot 293 \ln \frac{(5,08/1,17)}{(293/273)} = 48823 \text{ Дж/моль.}$$

Определим  $k_0$

$$\ln k_0 = \ln k_1 + \frac{E}{RT_1} = \frac{8,314 \cdot 273 \cdot 293 \ln(5,08/1,17)}{293 - 273} = 21,6676 \text{ Дж/моль.}$$

$$k_0 = 2,57 \cdot 10^9 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}.$$

Доля активных молекул

$$\alpha = \exp\left(-\frac{T}{RT_1}\right) = \exp\left(\frac{-48823}{8,314 \cdot 273}\right) = 4,55 \cdot 10^{-10}.$$

Доля активных молекул очень мала, из  $2,57 \cdot 10^9$  л/(моль·мин) соударений лишь  $2,57 \cdot 10^9 \cdot 4,55 \cdot 10^{-10} = 1,17$  л/(моль·мин) соударений приводят к акту химического взаимодействия.

## **Тема 4. Растворы: концентрация и коллигативные свойства. Гидролиз солей**

### **Пример 1**

Водный раствор сульфата аммония с массовой долей растворенного вещества  $\omega = 26\%$  имеет плотность  $\rho = 1,015$  г/мл. Каковы молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, моляльность и молярная доля вещества в этом растворе?

### **Решение**

По определению массовой доли в  $m = 100$  г раствора растворено  $m_2 = 2,6$  г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , масса растворителя составляет  $m_1 = m - m_2 = 100 - 2,6 = 97,4$  г  $\text{H}_2\text{O}$ . Объем такого раствора составляет



$V = m/\rho = 100/1,015 = 98,52$  мл. В этом объеме содержится  $n_1 = m_1/M_{\text{H}_2\text{O}} = 97,4/18 = 5,411$  молей  $\text{H}_2\text{O}$  и  $n_2 = m_2/M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 2,6/132 = 0,020$  моль растворенного вещества, общее число молей составляет  $n = n_1 + n_2 = 5,411 + 0,020 = 5,431$  моль.

Для определения молярной концентрации  $C$  составим пропорцию:

$$0,020 \text{ моль } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 98,52 \text{ мл},$$

$$\tilde{N} - 1000 \text{ мл}.$$

$$\tilde{N} = \frac{0,020 \cdot 1000}{98,52} = 0,203 \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем молярную концентрацию эквивалента с учетом того, что 1 моль эквивалента  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  равен  $1/2$  моль  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Следовательно, в 1 моль  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  содержится 2 моль экв.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Молярная концентрация эквивалента  $\tilde{N}_{\text{yеã}} = 2 \cdot 0,203 = 0,406$  моль/л или  $\tilde{N}_{\text{yеã}} = 0,406 \text{ л}^{-1}$ .

Для расчета молярной концентрации запишем пропорцию:

$$0,020 \text{ моль } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 97,4 \text{ г } \text{H}_2\text{O},$$

$$\tilde{N}_m - 1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}.$$

Молярную долю растворенного вещества  $x$  определим по формуле

$$x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{0,020}{5,431} = 0,0036.$$

### Пример 2

Водный раствор глицерина с молярной концентрацией  $C_m = 1,208$  моль/кг при  $15^\circ\text{C}$  имеет плотность  $\rho = 1,023$  г/мл. Какова молярность раствора?

### Решение

По условию задачи  $n_2 = 1,208$  моль глицерина растворено в  $m_1 = 1000$  г  $\text{H}_2\text{O}$ , в этом растворе масса глицерина составляет  $m_2 = n_2 M_{\text{глицерин}} = 1,208 \cdot 92 = 111$  г, а общая масса его раствора  $m = m_1 + m_2 = 1000 + 111 = 1111$  г. Раствор имеет объем  $V = m/\rho = 1111/1,023 = 1086$  мл.

Для определения молярности составим пропорцию:

$$1,208 \text{ моль } \text{глицерин} - 1086 \text{ мл},$$

$$\tilde{N} - 1000 \text{ мл}.$$

$$\tilde{N} = \frac{1,208 \cdot 1000}{1086} = 1,112 \text{ моль/л}.$$

### Пример 3

Вычислите давление пара раствора  $p_1$ , который состоит из  $m_1 = 100$  г  $\text{H}_2\text{O}$  и  $m_2 = 3,4$  г  $\text{BaCl}_2$ . Раствор имеет температуру  $90^\circ\text{C}$ .

Давление насыщенного пара воды при этой температуре  $p_0 = 7,01 \cdot 10^4$  Па.  
 Кажущаяся степень диссоциации  $\text{BaCl}_2$   $\alpha = 74,4\%$ .

**Решение**

Давление пара раствора  $p = p_0 - \Delta p$ ,

где снижение давления пара  $\Delta p = ip_0 \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ ;

$n_1$  и  $n_2$  – количества растворителя и растворенного вещества;

изотонический коэффициент  $i = 1 + \alpha(k - 1)$ ;

$k$  – число ионов, на которые диссоциирует молекула электролита.

Молекула  $\text{BaCl}_2$  диссоциирует на три иона, следовательно  $k = 3$ ;

$$i = 1 + 0,744(3 - 1) = 2,488.$$

$$n_1 = m_1 / M_{\text{H}_2\text{O}} = 100 / 18 = 5,556 \text{ моль};$$

$$n_2 = m_2 / M_{\text{BaCl}_2} = 3,4 / 208 = 0,016 \text{ моль}.$$

Снижение давления пара

$$\Delta p = 2,488 \cdot 7,01 \cdot 10^4 \frac{0,016}{5,556 + 0,016} = 0,05 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Давление пара раствора

$$p = 7,01 \cdot 10^4 - 0,05 \cdot 10^4 = 6,96 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

**Пример 4**

Определите температуру замерзания и кипения раствора, содержащего в  $m_1 = 1000$  г воды  $n_2 = 0,01$  моль хлорида цинка. Кажущаяся степень диссоциации соли равна 87%. Криоскопическая постоянная воды  $K = 1,86$  К·кг/моль, а её эбуллиоскопическая постоянная  $E = 0,512$  К·кг/моль.

**Решение**

Раствор замерзает при  $T_{\text{çàì}} = \hat{O}_0 - \Delta \hat{O}_{\text{çàì}}$ ,

где  $\hat{O}_0$  – температура замерзания чистого растворителя

$T_{\text{çàì}}$  – снижение температуры замерзания раствора,

$$\Delta \hat{O}_{\text{çàì}} = i K C_m,$$

$C_m$  – моляльность раствора.

По условию задачи  $C_m = 0,01$  моль/кг.

$$i = 1 + \alpha(k - 1) = 1 + 0,87(3 - 1) = 2,74.$$

$$\Delta \hat{O}_{\text{çàì}} = 2,74 \cdot 1,86 \cdot 0,01 = 0,051^\circ \text{C} = 0,051 \text{ К}.$$

$$\hat{O}_{\text{çàì}} = 0^\circ \text{C} - 0,051^\circ \text{C} = -0,051^\circ \text{C}.$$

Раствор закипает при  $\hat{O}_{\text{ëëì}} = \hat{O}_0 + \Delta \hat{O}_{\text{ëëì}}$ ,

где  $T_0$  – температура кипения чистого растворителя;

$\Delta \hat{O}_{\text{ëëì}}$  – повышение температуры кипения раствора;

$$\Delta \hat{O}_{\text{ëëì}} = i E C_m = 2,74 \cdot 0,512 \cdot 0,01 = 0,014^\circ \text{C} = 0,014 \text{ К}.$$

Определим

$$\Delta \hat{O}_{\text{еи}} = 100^\circ\text{C} + 0,014^\circ\text{C} = 100,014^\circ\text{C}.$$

### Пример 5

Каково осмотическое давление 0,1 н. раствора хлорида натрия при температуре 24°C? Изотонический коэффициент равен 1,842.

#### Решение

Осмотическое давление

$$\begin{aligned} \delta_{\text{и}} &= iCRT = 1,842 \cdot 0,1 \text{ моль/л} \cdot 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 297 \text{ К} = \\ &= 45484 \text{ Дж/л} = 454,84 \text{ кПа} \cdot 10^{-3} = 454,84 \cdot 10^3 \text{ Па} = 454,84 \text{ кПа} . \end{aligned}$$

### Пример 6

Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза по первой ступени следующих солей: а)  $\text{ZnSO}_4$ ; б)  $\text{K}_2\text{S}$ .

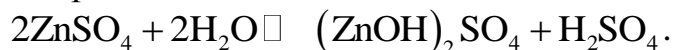
Определите характер среды.

#### Решение

а) Сульфат цинка образован слабым основанием и сильной кислотой, поэтому гидролизу подвергается катион:



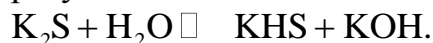
чему соответствует образование основной соли:



б) Сульфид калия – соль сильного основания и слабой кислоты, поэтому, происходит гидролиз аниона:



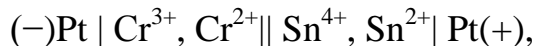
в результате гидролиза образуется кислая соль:



## Тема 5. Электрохимические процессы

### Пример 1

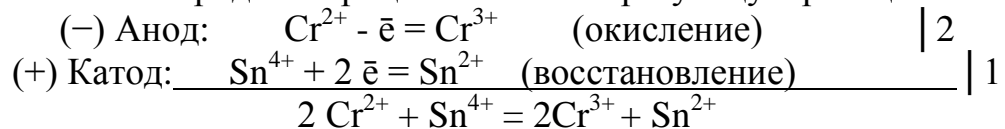
Для гальванического элемента:



работающего при 25°C, записать уравнение реакции, рассчитать стандартную ЭДС  $E^\circ$ , стандартное изменение энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$  и константу равновесия. Изменится ли направление тока, если активности окисленных форм веществ будут равны 0,01 моль/л, а активности восстановленных форм 0,001 моль/л?

### Решение

Запишем электродные процессы и токообразующую реакцию:



$$E^0 = \varphi_+^0 - \varphi_-^0 = \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0 = 0,150 - (-0,408) = 0,558 \text{ \AA}.$$

Определим стандартное изменение энергии Гиббса

$$\Delta G^0 = -n F E^0,$$

где  $n$  – количество моль электричества, прошедшего в гальваническом элементе в результате токообразующей реакции (в данном процессе  $n = 2$ ),  $F = 96500$  Кл (число Фарадея)

$$\Delta G^0 = -2 \cdot 96500 \cdot 0,558 = -107694 \text{ Дж/моль. Из уравнения}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a \text{ определим } \ln K_a = -\frac{\Delta G_0}{RT} = -\frac{(-107694)}{8,314 \cdot 298} = 43,4676.$$

$$\text{Откуда } K_a = 7,55 \cdot 10^{18} = \frac{a_{\text{Cr}^{3+}}^2 \cdot a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Cr}^{2+}}^2 \cdot a_{\text{Sn}^{4+}}}.$$

Для определения направления тока при указанных активностях участников электродных процессов запишем изотерму реакции.

$$\Delta G = -RT \left( \ln K_a - \ln \frac{(a'_{\text{Cr}^{3+}})^2 \cdot a'_{\text{Sn}^{2+}}}{(a'_{\text{Cr}^{2+}})^2 \cdot a'_{\text{Sn}^{4+}}} \right),$$

где  $a'$  – активности в процессе реакции.

$$\Delta G = -8,314 \cdot 298 \left( 43,4676 - \ln \frac{0,1^2 \cdot 0,001}{0,001 \cdot 0,1} \right) =$$

$$= -8,314 \cdot 298 (43,4676 - 4,6052) = -96284 \text{ Дж/моль}$$

$\Delta G < 0$ , реакция по-прежнему смещена в сторону продуктов, направление тока в гальваническом элементе не изменится.

### Пример 2

Ток силой  $I = 2,5$  А пропускали через водный раствор сульфата меди в течение  $t = 37$  мин. Составьте схему электролиза, если анод выполнен из никеля. Как изменится масса электродов, если выход по току  $\eta = 95\%$ .

### Решение

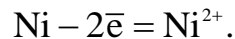
Сначала определим процессы, протекающие на аноде. Во-первых, в электрическом поле к положительно заряженному аноду перемещаются отрицательные ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , во-вторых, могут подвергаться

электрохимическому окислению молекулы воды и в-третьих, может окисляться в ходе электролиза материал анода.

Составим стандартные электродные потенциалы возможных участников анодного процесса:

$$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,250\text{В}; \quad \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,229\text{В}; \quad \varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^0 = 2,01\text{В}.$$

Из нескольких возможных процессов будет протекать тот, осуществление которого сопряжено с минимальной затратой энергии. Поэтому на аноде будут окисляться восстановленные формы систем с наименьшим электродным потенциалом, а именно происходит растворение никелевого анода

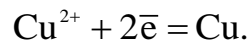


Полученные ионы  $\text{Ni}^{2+}$  диффундируют к отрицательно заряженному катоду, туда подходят ионы  $\text{Cu}^{2+}$  из раствора, там же находятся молекулы воды.

Сравнение электродных потенциалов возможных участников катодного процесса:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337\text{В}; \quad \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,250\text{В}; \quad \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,41\text{В}$$

(в нейтральной среде для  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$  моль/л), – приводит к выводу, что на катоде должна осаждаться металлическая медь:



Изменение массы электродов определим по формуле

$$m = \frac{M_{\text{в.э.}} \cdot It}{F} \cdot \eta,$$

где  $M_{\text{в.э.}}$  – масса эквивалента вещества;

$F$  – постоянная Фарадея.

Таким образом масса никелевого анода уменьшается на величину

$$m_{\text{Ni}} = \frac{29,35 \text{ (г/моль)} \cdot 2,5 \text{ А} \cdot 37 \cdot 60 \text{ мин}}{96500 \text{ Кл/моль}} \cdot 0,95 = 1,698 \text{ г},$$

А на катоде осаждается в эквивалентном количестве медь

$$m_{\text{Cu}} = \frac{31,77 \text{ (г/моль)} \cdot 2,5 \text{ А} \cdot 37 \cdot 60 \text{ мин}}{96500 \text{ Кл/моль}} \cdot 0,95 = 1,827 \text{ г}.$$

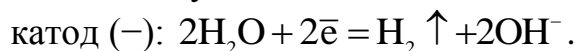
### Пример 3

При электролизе водного раствора поваренной соли на графитовом аноде выделился газ в объеме  $V = 3,2$  л при комнатной температуре ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) и атмосферном давлении ( $P = 1$  атм). Определить количество электричества, затраченного на образование газа в анодном пространстве. Определить массу веществ, накопившихся в растворе, и объем газа, выделившегося на катоде в указанных условиях.

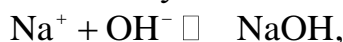
**Решение** Чтобы определить природу полученных при электролизе продуктов, составим схему электролиза.

В соответствии со значениями электродных потенциалов катоды металлов, стоящих в ряду напряжений от лития до алюминия включительно,

из водных растворов соответствующих солей не восстанавливаются. Так как натрий расположен в ряду напряжений левее алюминия, то на катоде будет происходить восстановление молекул воды:



Около катода нарастает концентрация ионов  $\text{OH}^-$ , а заряд этих ионов компенсируется зарядом идущих к катоду ионов натрия:



в результате чего в катодном пространстве накапливается щелочь ( $\text{pH} > 7$ ). Графитовый анод является инертным, согласно последовательности окисления анионов, будет иметь место восстановление анионов хлора (а не молекул воды):



Таким образом, газ, выделившийся на аноде, является хлором.

Определим его массу (по уравнению Клайперона-Менделеева)

$$m_{(\text{Cl}_2)} = \frac{PV}{RT} \cdot M_{(\text{Cl}_2)} = \frac{1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К}} \cdot 71 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 9,29 \text{ г}.$$

На выделение этой массы хлора было затрачено количество электричества

$$\theta = It = \frac{m_{(\text{Cl}_2)} \cdot F}{M_{\text{экв}}(\text{Cl}_2)} = \frac{9,29 \cdot 96500 \text{ Кл/моль}}{35,5 \text{ г/моль}} = 25259 \text{ Кл}.$$

Как видно из вышеприведенных уравнений, на катоде и аноде при участии 2 моль электронов выделяется по 1 моль водорода и хлора (образуются в одинаковых количествах). По закону Авогадро при одинаковых условиях 1 моль любого газа занимает один и тот же объем. Поэтому образующийся водород будет иметь  $V_{(\text{H}_2)} = 3,2 \text{ л}$ . Определим массу образующейся щелочи

$$m_{(\text{NaOH})} = \frac{M_{\text{экв}}(\text{NaOH}) \cdot Q}{F} = \frac{40 \text{ г/моль} \cdot 25259 \text{ Кл}}{96500 \text{ Кл/моль}} = 10,5 \text{ г}.$$

## Тема 6. Коррозия металлов

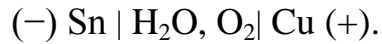
### Пример 1

Определите металл в паре Sn-Cu, который будет корродировать в водном растворе при  $\text{pH} = 6,5$  в контакте с воздухом. Напишите уравнение анодного и катодного процессов коррозии. Изменится ли механизм коррозии, если раствор подкислить до  $\text{pH} = 2$ ?

**Решение** Стандартный электродный потенциал олова  $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}$ , а меди  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = -0,337 \text{ В}$ .

Потенциал олова более отрицателен, поэтому для него более вероятна электрохимическая коррозия.

Схема микрогальванической пары:



Равновесные потенциалы вероятных окислителей при  $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$  и

$$\bar{p}_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0} = 0,21 \quad (\text{парциальное давление кислорода в атмосфере } 21 \text{ кПа, а}$$

стандартное давление  $P^0 = 1 \text{ атм}$ ):

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ рН} - 0,0295 \lg \bar{p}_{\text{H}_2} = -0,059 \cdot 6,5 - 0,0295 \lg 1 = -0,384 \text{ \AA};$$

$$\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 1,227 - 0,059 \text{ рН} + 0,147 \lg \bar{p}_{\text{I}_2} = 1,227 - 0,059 \cdot 6,5 + 0,147 \lg 0,21 = 0,834 \text{ \AA}$$

Рассчитаем ЭДС предполагаемых коррозионных микроэлементов:

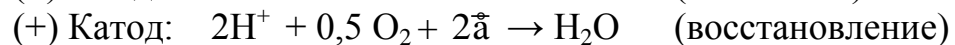
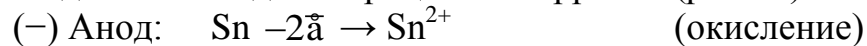
$$E' = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,384 - (-0,136) = -0,248 \text{ \AA};$$

$$E'' = \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-} - \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = 0,83334 - (-0,136) = 0,970 \text{ \AA}$$

$E' < 0$ , коррозия с выделением водорода невозможна;

$E'' > 0$ , коррозия с поглощением кислорода возможна.

Уравнения анодных и катодных процессов коррозии (рН < 7)



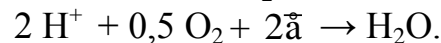
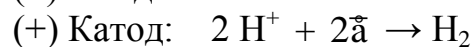
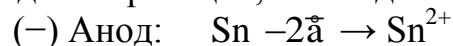
При рН = 2,2:  $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 2 = -0,118 \text{ \AA};$

$$\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 1,227 - 0,059 \cdot 2 + 0,147 \lg 0,21 = 0,431 \text{ \AA};$$

$$E' = -0,118 - (-0,136) = 0,018 \text{ В};$$

$$E'' = 0,431 - (-0,136) = 0,567 \text{ В}.$$

$E' > 0$ ;  $E'' > 0$ , при рН = 2 наряду с кислородной деполяризацией возможна водородная деполяризация, наблюдается иной механизм коррозии:



### Пример 2

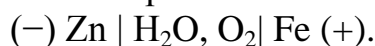
Стальное изделие имеет цинковое покрытие. Какой из металлов будет окисляться при коррозии, если эта пара металлов находится во влажной атмосфере с рН = 7? Подсчитайте ЭДС коррозионных элементов и напишите уравнения анодных и катодных процессов коррозии.

### Решение

Стандартный потенциал цинка составляет  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ \AA}$ , а потенциал железа  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ \AA}$ .

Потенциал цинка более электроотрицателен, он будет окисляться при коррозии, при этом железо коррозировать не будет.

Схема микрогальванической пары:



По уравнению Нернста определим равновесные потенциалы вероятных окислителей при  $\bar{p}_{\text{H}_2} = 1$  и  $\bar{p}_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2} / p^0 = 21 \text{ мм рт.ст.} / 101,3 \text{ мм рт.ст.} = 0,21$ .

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ В}.$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} &= 1,227 - 0,059 \text{pH} + 0,0147 \lg \bar{p}_{\text{O}_2} = \\ &= 1,227 - 0,059 \cdot 7 + 0,0147 \lg 0,21 = 0,804 \text{ В}. \end{aligned}$$

ЭДС коррозионных микроэлементов равны:

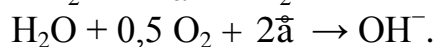
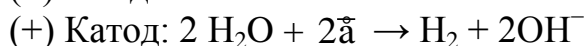
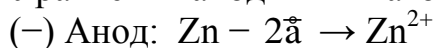
$$E' = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,41 - (-0,763) = 0,353 \text{ В};$$

$$E'' = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,804 - (-0,763) = 1,567 \text{ В}.$$

$E' > 0$ , коррозия с выделением водорода возможна,

$E'' > 0$ , коррозия с поглощением кислорода возможна.

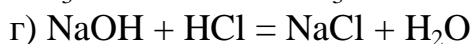
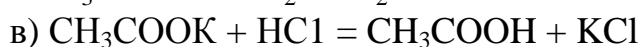
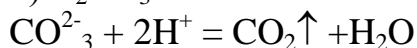
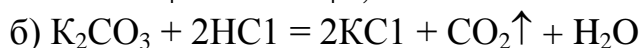
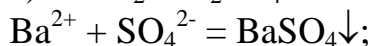
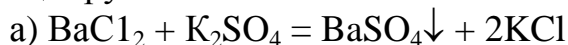
Уравнения анодных и катодных процессов коррозии ( $\text{pH} \geq 7$ )



## Тема 7. Реакции ионного обмена

**Пример 1.** Напишите в молекулярной и молекулярно-ионной формах реакции взаимодействия между веществами: а)  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; б)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{HCl}$ ; в)  $\text{CH}_3\text{COOK}$  и  $\text{HCl}$ ; г)  $\text{NaOH}$  и  $\text{HCl}$ .

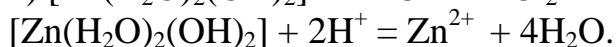
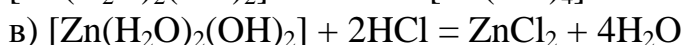
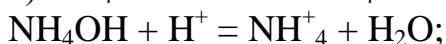
**Решение:** обменные реакции между электролитами практически необратимы и идут до конца в случае образования малорастворимых, малодиссоциирующих и газообразных соединений. При составлении молекулярно-ионных уравнений подобные соединения записываются в виде молекул, а сильные электролиты в виде тех ионов, на которые они диссоциируют:





**Пример 2.** Напишите в молекулярно-ионном виде реакции взаимодействия между а) гидроксидом аммония и соляной кислотой ; б) гидроксидом цинка и гидроксидом калия ; в) гидроксидом цинка и соляной кислотой.

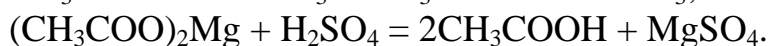
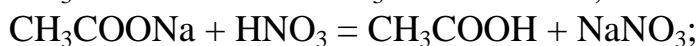
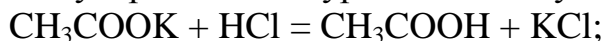
**Решение:** если исходными веществами реакции являются малодиссоциирующие или малорастворимые вещества, то кроме реакций связывания тех или иных ионов этих электролитов протекают реакции постепенной диссоциации слабого электролита или перехода ионов малорастворимого электролита в раствор:



**Пример 3.** Дано сокращённое молекулярно-ионное уравнение:

$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH}$ . Составьте к нему три возможных молекулярных уравнения.

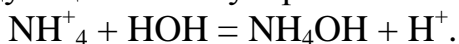
**Решение:** в левой части молекулярно-ионного уравнения указаны свободные ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и  $\text{H}^+$ . Эти ионы образуются при диссоциации каких-либо растворимых сильных электролитов. Ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  могут образовываться при диссоциации, например  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ ; донорами ионов  $\text{H}^+$  могут быть любые сильные кислоты. Итак, молекулярные уравнения реакций, которым отвечает данное молекулярно-ионное уравнение могут быть:



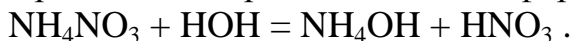
## ТЕМА 10. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

**Пример 1.** Напишите молекулярные и молекулярно-ионные уравнения гидролиза солей: а) нитрата аммония; б) хлорида алюминия.

**Решение:** а) при растворении в воде кристаллическая соль нитрата аммония диссоциирует:  $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$ . При составлении уравнений гидролиза в первую очередь необходимо определить ионы соли, связывающие ионы воды в малодиссоциирующее соединение, т.е. ионы, обуславливающие гидролиз. В данном случае ионы  $\text{NH}_4^+$  связывает ионы  $\text{OH}^-$ , образуя молекулы слабого основания  $\text{NH}_4\text{OH}$ , что выражается следующим молекулярно-ионным уравнением гидролиза:



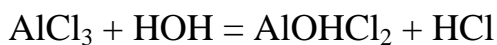
Уравнение гидролиза в ионной форме:



Избыток ионов  $\text{H}^+$  в растворе определяет кислую реакцию среды, т.е.  $\text{pH} < 7$ .

б) При гидролизе соли  $\text{AlCl}_3$  ион  $\text{Al}^{3+}$  соединяется с ионами  $\text{OH}^-$  ступенчато, образуя гидроксоионы  $\text{AlOH}^{2+}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$  и молекулы  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Практически гидролиз соли ограничивается первой ступенью:

$\text{Al}^{3+} + \text{HOH} = (\text{AlOH})^{2+} + \text{H}^+$ . В данном случае продуктами гидролиза являются основная соль и кислота:



Реакция раствора кислая,  $\text{pH} < 7$ .

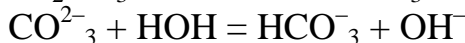
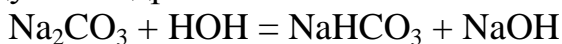
**Пример 2.** Составьте молекулярные и молекулярно-ионные уравнения гидролиза солей: а)  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ; б)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**Решение:** а) гидролиз соли  $\text{CH}_3\text{COOK}$  обуславливают ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , связывая катионы  $\text{H}^+$  в слабодиссоциирующее соединение – уксусную кислоту:  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HOH} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$



Реакция раствора щелочная,  $\text{pH} > 7$ ;

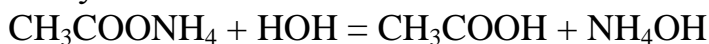
б) гидролиз соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  практически ограничивается первой ступенью: продукты гидролиза – кислая соль и основание:



Реакция раствора щелочная,  $\text{pH} > 7$ .

**Пример 3.** Напишите молекулярное уравнение гидролиза соли  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ .

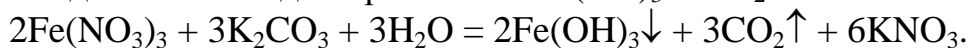
**Решение:** ионы соли  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и  $\text{NH}_4^+$  взаимодействуют с ионами воды, образуя малодиссоциирующие соединения  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Соль гидролизуеться полностью:



Реакция среды близка к нейтральной.

**Пример 4.** Составьте уравнение реакции, происходящей при смешении растворов солей  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

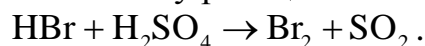
**Решение:** в растворе нитрата железа(III) гидролиз обуславливает катион  $\text{Fe}^{3+}$ :  $\text{Fe}^{3+} + \text{HOH} = \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$ , а в растворе карбоната калия – анион  $\text{CO}_3^{2-}$ :  $\text{CO}_3^{2-} + \text{HOH} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ . Гидролиз этих солей обычно ограничивается первой ступенью. При смешении этих солей ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  взаимодействуют, образуя молекулы слабого электролита  $\text{H}_2\text{O}$ , который уходит из сферы реакции. Это приводит к тому, что усиливается гидролиз каждой из солей до образования  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{CO}_2$ :



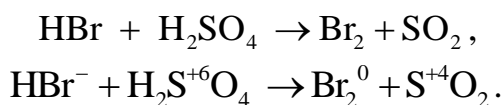
## Тема 8. Окислительно - восстановительные реакции

**Пример 1.** Составить уравнение реакции между бромоводородом и концентрированным раствором серной кислоты. В результате реакции образуются свободный бром и оксид серы (IV).

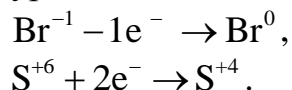
Прежде всего, записываем схему реакции



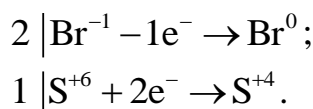
Определим степень окисления атомов элементов до и после реакции и выясним, что происходит изменение степени окисления брома и серы:



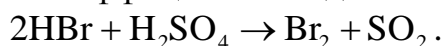
Составляем электронное уравнение



Подбираем коэффициенты для восстановителя и окислителя. Так как общее число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, принятых окислителем, то на каждый атом  $\text{S}^{+6}$  должно приходиться два иона брома  $\text{Br}^{-}$ :

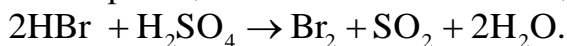


Отсюда следует, что с одной молекулой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в реакцию вступают две молекулы  $\text{HBr}$ . Найденные коэффициенты подставляются в схему реакции



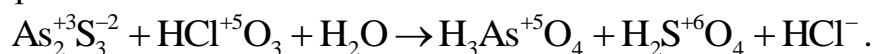
Сравнение обеих частей уравнения показывает, что в левой части имеются четыре атома водорода и два атома кислорода, которые не вошли в правую часть уравнения. Очевидно, в результате реакции образуются еще две молекулы воды.

Составляем уравнение реакции в окончательном виде

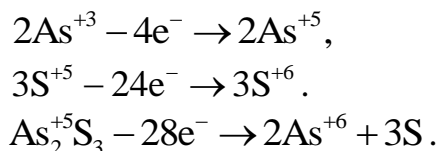


В заключении проверяем правильность уравнения путем подсчета и сравнения числа атомов кислорода в обеих частях уравнения.

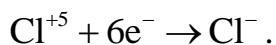
**Пример 2.** Реакция окисления сульфида мышьяка (III) хлорноватой кислотой выражается схемой



$\text{As}^{+3}$  здесь окисляется в  $\text{As}^{+5}$ , а  $\text{S}^{-2}$  в  $\text{S}^{+6}$ . Каждый атом  $\text{As}^{+3}$  теряет при этом два электрона, а атом  $\text{S}^{-2}$  теряет восемь электронов. Таким образом, все атомы, образующие молекулы  $\text{As}_2\text{S}_3$ , отдают при окислении двадцать восемь электронов:

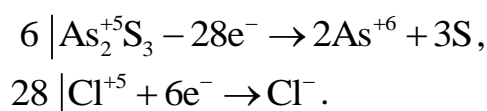


Эти двадцать восемь электронов принимаются атомами  $\text{Cl}^{+5}$  в хлорноватой кислоте. Атом  $\text{Cl}^{+5}$ , переходя в ион  $\text{Cl}^{-}$  в хлориде калия, принимает шесть электронов

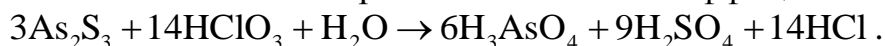


Очевидно, для окисления сульфида мышьяка (III) на каждые шесть молекул  $\text{As}_2\text{S}_3$  надо двадцать восемь молекул  $\text{HClO}_3$ .

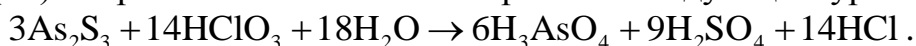
Составляем схему



Сократив коэффициенты на 2, получим, что на три молекулы  $\text{As}_2\text{S}_3$  надо четырнадцать молекул  $\text{HClO}_3$ . При этом получается шесть молекул мышьяковой кислоты, девять молекул серной кислоты и четырнадцать молекул соляной кислоты. После расстановки этих коэффициентов получаем



Чтобы уравнивать число атомов водорода, ставим в левой части уравнения перед формулой воды коэффициент 18. Тогда реакция окисления сульфида мышьяка (III) хлорноватой кислотой изобразится следующим уравнением:



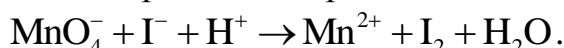
В правильности уравнения реакции можно убедиться путем подсчета атомов кислорода в правой и левой частях.

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, проходящих в растворах, иногда применяют ионно-электронный метод (метод полуреакций). В его основе лежит составление ионных уравнений для процесса окисления и процесса восстановления (частные уравнения) и последующее суммирование их в общее уравнение. При составлении ионной схемы реакции следует пользоваться правилами составления кратких ионных уравнений: формулы сильных электролитов записывать в виде ионов, а слабых электролитов, газов, осадков – в виде молекул; не вносить в схему ионы, не изменяющиеся в результате реакций.

**Пример 3.** Реакция окисления иодида калия в кислой среде с помощью перманганата калия выражается схемой

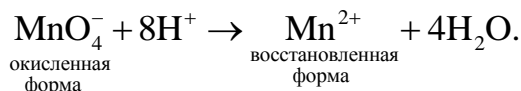


Запишем уравнение этой реакции в краткой ионной форме

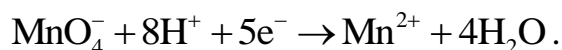


Из уравнения следует, что ион  $\text{MnO}_4^-$  восстанавливается в ион  $\text{Mn}^{2+}$ . Опыт показывает, что в кислом растворе атомы кислорода, входящие в состав ионов  $\text{MnO}_4^-$ , вместе с ионами водорода образуют молекулы воды.

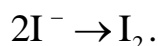
В правильно написанном уравнении реакции отражается сохранение как числа атома, так и числа электрических зарядов в исходных веществах и продуктах реакции. Поэтому уравнение полуреакции после расстановки коэффициентов будет иметь вид



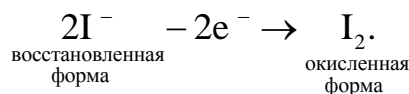
Далее надо, чтобы в полуреакции восстановления  $\text{MnO}_4^-$  равенство было не только по числу атомов элементов, но и по зарядам. Алгебраическая сумма зарядов ионов слева составляет +7, а справа +2. Поэтому к левой части уравнения допишем  $5e^-$



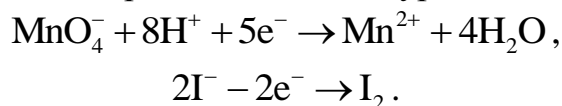
Полуреакция окисления ионов иода



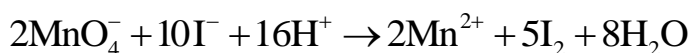
Для уравнения зарядов надо от левой части схемы отнять  $2e^-$



Суммируем уравнения реакций в общее уравнение



Подставим соответствующие коэффициенты перед окислителем и восстановителем



и составим уравнение окислительно-восстановительного процесса в молекулярной форме ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  взята в качестве среды):



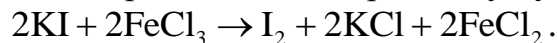
**Пример 4.** Требуется определить, можно ли использовать для окисления ионов  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$  в качестве окислителя ион  $\text{Fe}^{3+}$ .

Находим в табл. 1 окислительно-восстановительные потенциалы пар:

$$E^0 \text{I}^-/\text{I}_2 = 0,53 \text{ В}; \quad E^0 \text{F}^-/\text{F}_2 = 2,85 \text{ В}.$$

$$E^0 \text{Br}^-/\text{Br}_2 = 1,08 \text{ В}; \quad E^0 \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ В}.$$

Определяем электродвижущую силу реакции

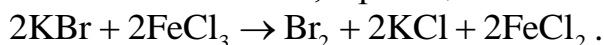


$\text{ЭДС} = E^0 \text{ окислителя} - E^0 \text{ восстановителя}$

$$\text{ЭДС} = 0,77 - (+0,53) = 0,24 \text{ (В)}.$$

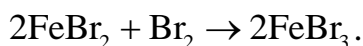
Следовательно, реакция возможна с напряжением 0,24 В.

Ионы  $\text{Br}^-$  и  $\text{F}^-$  не окисляются ионами  $\text{Fe}^{3+}$  вследствие того, что ЭДС этих реакций – отрицательная величина. Так, в реакции:



$$\text{ЭДС} = 0,77 - (+1,08) = -0,31 \text{ (В)}.$$

Наоборот,  $\text{Br}_2$  может окислить ионы  $\text{Fe}^{2+}$  в ионы  $\text{Fe}^{3+}$ :



$$\text{ЭДС} = 1,08 - (+0,77) = 0,31 \text{ (В)}.$$

## Тема 9. Химия элементов

**Пример 1.** Напишите уравнения реакций, показывающих переход от оксида железа (III) к хлориду железа (II).

**Решение.** Из оксида железа (III) при нагревании с углем можно получить железо:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ ,

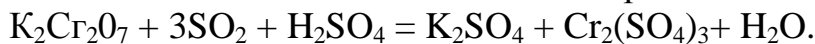
которое растворяется в соляной кислоте с образованием хлорида железа (II):  $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$ .

Пример 2. Напишите уравнения реакций, описывающих превращение  $\text{Cr}^{+6}$  —  $\text{Cr}^{+3}$ :

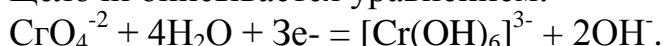
а) в кислой; б) в щелочной среде.

Решение, а) В кислой среде хром со степенью окисления +6 существует в виде дихромат иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ , а  $\text{Cr}^{+3}$  — в виде соли хрома (III). Уравнение полуреакции восстановления хрома в кислой среде имеет вид:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ .

В качестве восстановителя можно выбрать  $\text{SO}_2$ :



б) В щелочной среде шестивалентный хром существует в виде хромат-иона  $\text{CrO}_4^{-2}$ , а трехвалентный — в виде гидроксида  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  или хромит-ионов  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  или  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ . Полуреакция восстановления в избытке щелочи описывается уравнением:



В качестве восстановителя можно выбрать  $\text{KNO}_2$ :



Пример 3. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Определите неизвестные вещества.

Решение. При прокаливании перманганата калия образуется оксид марганца (IV) (вещество  $\text{X}_1$ ):  $2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$ .

$\text{MnO}_2$  можно выделить из образовавшейся твердой смеси, растворив  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  в воде.  $\text{MnO}_2$  при нагревании восстанавливается соляной кислотой:



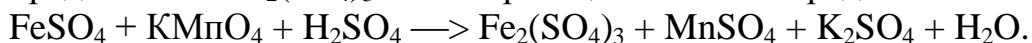
Из хлорида марганца (II) по обменной реакции можно получить нитрат марганца (II) (вещество  $\text{X}_2$ ):  $\text{MnCl}_2 + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{AgCl} + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,

при прокаливании которого образуется оксид марганца (IV):  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 = \text{MnO}_2 + 2\text{NO}_2$ .

Ответ.  $\text{X}_1$  —  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{X}_2$  —  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ .

Пример 4. Определите продукты реакций окисления сульфата железа (II) перманганатом калия в кислой и щелочной средах.

Решение. В кислой среде  $\text{KMnO}_4$  восстанавливается до  $\text{Mn}^{2+}$ , чаще всего — до  $\text{MnSO}_4$ .  $\text{Fe}^{2+}$  окисляется до  $\text{Fe}^{3+}$ , который в сернокислой среде представляет  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Схема реакции в кислой среде имеет вид:



В щелочной среде  $\text{KMnO}_4$  восстанавливается до  $\text{MnO}_4^-$ , т. е. если щелочь  $\text{KOH}$ , — до  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ .

$\text{Fe}^{2+}$  окисляется до  $\text{Fe}^{3+}$ , который в щелочной среде превращается в нерастворимый гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Сульфат-ион представляет  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Схема реакции в щелочной среде:



В данном случае до нахождения коэффициентов нельзя сказать, где будет  $\text{H}_2\text{O}$ , — в левой или правой частях, так как атомы водорода есть и там, и там.