

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

**Н.Ф. Стась, А.В. Коршунов**

# **РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия  
Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета*

2-е издание

Издательство  
Томского политехнического университета  
2014

УДК 54(076.5)  
ББК 24.1я73  
С77

**Стась Н.Ф.**

С77      Решение задач по общей химии: учебное пособие /  
Н.Ф. Стась, А.В. Коршунов; Томский политехнический универси-  
тет. – 2-е изд. – Томск: Изд-во Томского политехнического уни-  
верситета, 2014. – 166 с.

Пособие содержит примеры решения расчетных задач и упражне-  
ний по основным разделам общей химии.

Предназначено для студентов химических и общетехнических на-  
правлений и специальностей технических университетов.

**УДК 54(076.5)**  
**ББК 24.1я73**

*Рецензенты*

Доктор химических наук, профессор  
заведующий кафедрой общей и неорганической химии ТГУ

*В.В. Козик*

Доктор химических наук, профессор  
кафедры химии и методики обучения химии ТГПУ

*С.В. Ковалева*

© ГОУ ВПО «Томский политехнический  
университет», 2009

© Стась Н.Ф., Коршунов А.В., 2009

© Оформление. Издательство Томского  
политехнического университета, 2014

## ВВЕДЕНИЕ

Предлагаемое пособие охватывает основной материал курса общей химии, который разделен на 4 модуля (раздела), каждому из которых соответствует несколько глав пособия. Модульный принцип построения дисциплины и процесса ее изучения является общепринятым в высшем профессиональном образовании. Следует отметить, что этот принцип соответствует основному вектору развития современной высшей школы – переходу ее к кредитно-модульной системе учебного процесса, который принят в мировой практике.

По каждой главе вначале приводится перечень знаний, умений и навыков, которыми должен овладеть студент. Такие перечни редко приводятся в учебных пособиях, но они необходимы, так как по ним студент может оценить структуру своих знаний, заранее определить в них пробелы, определить объем времени для их ликвидации.

За перечнем знаний и умений в пособии приведены примеры решений соответствующих задач и упражнений. Содержание, тип и сложность задач, а также методика предлагаемого решения базируются на основных общепедагогических принципах и принципах профессионального образования. Примеры выполнения заданий предложены авторами с учетом системно-структурного подхода к изложению материала, доступности при объяснении наиболее сложных химических процессов и приемов решения расчетных задач. В таких сложных и абстрактных темах, как «Строение вещества» и «Химическая связь» авторы стремились применить наиболее наглядные способы объяснения материала. Большинство примеров выполнения заданий, приведенных в пособии, предполагают развитие продуктивного уровня знаний студентов.

## СИМВОЛИКА И ТЕРМИНОЛОГИЯ

В теме «Состав вещества и химические реакции» термины **атомная масса**, **эквивалентная масса** и **молекулярная масса** означают их относительную величину, выраженную в атомных единицах массы (а.е.м.), которую обычно не указывают. Но если в задании требуется определить **молярную массу** или **количество вещества**, то единицы их измерения указываются; это является подсказкой, которая студентам нехимических направлений и специальностей необходима.

В теме «Классификация и номенклатура неорганических соединений» обычные соли называются **нормальными** и **средними**, поскольку оба термина используются в химии. Кислые и основные соли, кроме

этих названий, называются также **гидросолями** и **гидроксоосолями**. Кислотные оксиды в некоторых заданиях называются **ангидридами** соответствующих кислот; этот термин имеет определенный смысл и достаточно широко используется в химии.

В теме «Строение атома. Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева» в пособии используются термины электронная **формула** и электронная **конфигурация** как синонимы. При этом в одних заданиях говорится об электронной формуле (конфигурации) **атома**, а в других – **элемента**, что, в сущности, означает одно и то же. С одной стороны, использование разных терминов для одного и того же понятия нежелательно, но, с другой стороны, поскольку они используются в учебниках и учебных пособиях, то студенты должны быть к ним готовы. В заданиях по этой теме не используется термин порядковый номер элемента, поскольку сейчас используется термин **атомный номер** элемента.

В теме «Химическая связь и строение вещества» термин **кратность связи** используется в методе валентных связей, а **порядок связи** – в методе молекулярных орбиталей. Термин **электронная валентность** химического элемента относится к методу валентных связей. Электронная валентность элемента равна числу двухэлектронных связей атома этого элемента с атомами других элементов в данной частице (молекуле или ионе). При этом двухэлектронные химические связи могут быть результатом как обменного, так и донорно-акцепторного взаимодействия.

Стехиометрическая валентность является характеристикой элемента в соединениях с другими элементами; она равна отношению атомной массы к эквивалентной массе элемента. Химические связи между атомами одного и того же элемента на значение стехиометрической валентности не влияют, в то время как при определении электронной валентности они учитываются. Например, стехиометрическая валентность азота в молекуле  $N_2$  равна нулю, а электронная – трем; стехиометрическая валентность кислорода в пероксиде водорода  $H_2O_2$  равна единице, а электронная – двум. Стехиометрическая валентность элемента численно равна абсолютной величине его степени окисления в соединении; при этом механизм образования химических связей в соединении не имеет значения.

В теме «Основы химической термодинамики» стандартные термодинамические константы веществ обозначаются так, как это рекомендовано ИЮПАК и делается в большинстве новых справочников: стандартная энтальпия образования  $\Delta_f H^\circ_{298}$ , стандартная энтропия  $f S^\circ_{298}$ , стандартная энергия Гиббса образования  $\Delta_f G^\circ_{298}$ . Изменение этих величин в химических реакциях обозначается символами  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  и  $\Delta_r G^\circ$

(при стандартной температуре 298 К) или  $\Delta_r G^\circ_T$  (при заданной температуре). При этом изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при протекании химической реакции в данном пособии называется **энтальпией реакции, энтропией реакции и энергией Гиббса реакции**. В заданиях на вычисление энтальпии и энергии Гиббса, а также количества выделяющегося или поглощающегося тепла единица их измерения не указывается, так как она общепринята и очевидна (**кДж**). Но в заданиях на вычисление энтропии реакции единица измерения указывается (**Дж/К**), так как перевод ее в кДж/К некоторыми студентами возможен, что при компьютерной проверке будет зафиксировано как ошибка. В термохимических уравнениях, которые приводятся в заданиях по этой теме, агрегатные состояния веществ указываются во всех случаях, даже когда они очевидны (для современных студентов многое очевидное, к сожалению, не очевидно). При этом используются общепринятые обозначения: **к** – кристаллические, **ж** – жидкое, **г** – газообразное, **р** – растворенное.

В теме «Химическое равновесие» равновесные молярные концентрации веществ в математических выражениях закона действующих масс указываются их формулами, заключенными в квадратные скобки. Концентрация реагентов до начала протекания обратной реакции во всех заданиях называется **исходной концентрацией**. Направление смещения равновесия для краткости указывается словами **вправо** или **влево**, хотя правильнее было бы – **в сторону образования продуктов** или **в сторону образования реагентов**.

В теме «Основы химической кинетики» текущие молярные концентрации реагентов указываются буквой *c* и формулой соответствующего вещества в круглых скобках. Константы скоростей реакций в этой теме приводятся с указанием единицы измерения, которая не одинакова, так как зависит от общего кинетического порядка реакции.

В теме «Способы выражения концентрации растворов» массовая доля вещества в растворе обозначается символом  $\omega$  и выражается в процентах. Молярная концентрация традиционно обозначается символом  $C_M$ , а единица ее измерения – общепринятым символом М. Молярная концентрация эквивалентов в пособии для краткости называется **эквивалентной концентрацией**, ее символ  $C_{эк}$ , а единица ее измерения (моль эк/л) для краткости обозначается символом «н.» (русская буква «эн» с точкой справа внизу, даже если она находится не в конце предложения). **Моляльность** обозначается символом  $C_m$ , а **титр** – символом Т. В некоторых заданиях вычисляется **молярная доля**, которая выражается в долях единицы, в проценты ее переводить не следует.

В теме «Свойства растворов неэлектролитов и электролитов» **коэффициент растворимости** веществ приводится в заданиях без указания единицы измерения – это масса вещества, которая растворяется в 100 г воды при образовании насыщенного при данной температуре раствора. Также в виде безразмерных величин приводятся **эбуллиоскопические** и **криоскопические** константы растворителей.

В теме «Электрохимические процессы» термин **активные металлы** относится ко всем металлам, которые в ряду напряжений расположены от лития до алюминия включительно (ни один из них не восстанавливается на катоде при электролизе растворов солей). Металлы **средней активности** в ряду напряжений расположены между алюминием и водородом, а **малоактивные** – после водорода (у всех малоактивных металлов стандартный электродный потенциал имеет положительное значение).

Термин **электродвижущая сила** гальванического элемента (ЭДС) относится к величине, равной разности электродных потенциалов менее активного металла (при работе гальванического элемента он является катодом) и более активного (при работе элемента он является анодом). Для обозначения **электродных потенциалов** используется символ  $E$ , а если речь идет о стандартном значении потенциала, то  $E^\circ$ .

# Раздел I

## ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

### Глава 1

#### ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

По теме «Основные классы неорганических соединений» студентам необходимо овладеть следующими знаниями, умениями и навыками.

1. Знать основные правила международной номенклатуры неорганических соединений, владеть международной номенклатурой неорганических соединений, знать тривиальные названия распространенных неорганических и органических соединений.

2. Знать основные признаки классификации неорганических соединений (по составу, по свойствам), приводить примеры: оксидов (основные, кислотные, амфотерные, несолеобразующие), оснований (типичные, амфотерные; растворимые, нерастворимые; однокислотные, двухкислотные, трехкислотные), кислот (безкислородные и кислородные; одноосновные, двухосновные, трехосновные), солей (нормальные, кислые, основные, оксосоли, соли-кристаллогидраты).

3. Устанавливать формулу ангидрида кислоты и кислоты, соответствующей данному ангидриду.

4. Демонстрировать уравнениями реакций знание характерных химических свойств соединений основных классов.

5. Знать и иллюстрировать уравнениями реакций наиболее распространенные способы получения соединений основных классов.

6. Показывать знание генетической связи между основными классами неорганических соединений (цепочки превращений).

#### ПРИМЕРЫ ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАДАНИЙ

**Пример 1.** Укажите, к каким классам относятся соединения и напишите их названия:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

*Решение.* **Оксиды:**  $\text{CO}_2$  – кислотный оксид (оксид углерода (IV), углекислый газ);  $\text{CuO}$  – основной оксид (оксид меди (II));  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  – кислотный оксид (оксид хлора (VII), хлорный ангидрид);  $\text{Li}_2\text{O}$  – основной оксид (оксид лития). **Основания:**  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – нерастворимое основание (гидроксид меди (II));  $\text{LiOH}$  – растворимое основание – щелочь (гидроксид лития). **Кислоты:**  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – борная кислота;  $\text{HClO}_3$  – хлорноватая кислота;  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  – хромовая кислота. **Соли:**  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – кислая соль (гидрофосфат калия);  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  – основная соль (нитрат дигидроксожеле-

за);  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  – двойная соль (сульфат железа (II)-аммония);  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – средняя, или нормальная, соль (карбонат натрия).

**Пример 2.** Напишите названия следующих соединений:  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HPO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KPO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaHS}$ ,  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$ .

*Решение.*

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  – оксид сурьмы (III),

$\text{P}_2\text{O}_5$  – оксид фосфора (V),

$\text{Mn}_2\text{O}_7$  – оксид марганца (VII),

$\text{Sn}(\text{OH})_2$  – гидроксид олова (II),

$\text{HPO}_3$  – метафосфорная кислота,

$\text{NaHSO}_4$  – гидросульфат натрия,

$\text{KPO}_3$  – метафосфат калия,

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$  – дигидрофосфат натрия,

$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  – дигидрофосфат магния,

$\text{SeO}_2$  – оксид селена (IV),

$\text{CrO}_3$  – оксид хрома (VI),

$\text{Cd}(\text{OH})_2$  – гидроксид кадмия,

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

$\text{K}_2\text{S}$  – сульфид калия,

$\text{Na}_3\text{PO}_4$  – ортофосфат натрия,

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  – гидрофосфат натрия,

$\text{NaHS}$  – гидросульфид натрия,

$\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$  – нитрат гидроксоалюминия.

**Примечание.** В названиях соединений калия, натрия, магния, кадмия, бария и алюминия валентность не указывается, т. к. эти элементы имеют постоянную валентность.

**Пример 3.** Напишите формулы соединений по их названиям: гидроксид железа (III), сульфид свинца (II), сульфид олова (IV), сульфид бария, сульфит бария, сульфат бария, ортофосфат серебра, метафосфат серебра, хлорат кальция, перхлорат кальция, гидрокарбонат кальция, карбонат гидроксомеди (II), метамышьяковая кислота, ортомышьяковая кислота.

*Решение.*  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{BaS}$ ,  $\text{BaSO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{AgPO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HAsO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .

**Пример 4.** Приведите тривиальные (исторически сложившиеся, традиционные) названия соединений:  $\text{HCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaOCl}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

*Решение.*

$\text{HCl}$  – соляная кислота,

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  – кальцинированная сода,

$\text{NaOH}$  – едкий натр, каустик,

$\text{KClO}_3$  – бертолетова соль,

$\text{CO}_2$  – углекислый газ,

$\text{NH}_4\text{Cl}$  – нашатырь,

$\text{CaOCl}_2$  – хлорная известь,

$\text{NaCl}$  – поваренная соль,

$\text{SO}_3$  – серный газ,

$\text{CaO}$  – негашеная известь,

$\text{HF}$  – плавиковая кислота,

$\text{MgSO}_4$  – горькая соль,

$\text{NaHCO}_3$  – пищевая сода,

$\text{KOH}$  – едкое кали,

$\text{CO}$  – угарный газ,

$\text{NH}_3$  – аммиак,

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  – гашеная известь,

$\text{N}_2\text{O}$  – веселящий газ,

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – медный купорос,

$\text{SO}_2$  – сернистый газ,

$\text{K}_2\text{CO}_3$  – поташ,

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – алюмокалиевые квасцы.

**Пример 5.** Напишите уравнения реакций, характеризующие свойства  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

*Решение.* Оксид магния относится к основным оксидам, которые взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами, например:

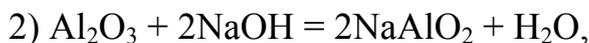
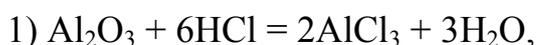


Оксид фосфора (V) относится к кислотным оксидам, которые взаимодействуют с основаниями и основными оксидами, например:



**Пример 6.** Уравнениями реакций покажите амфотерность оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и гидроксида хрома  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

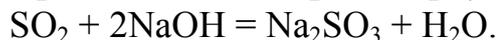
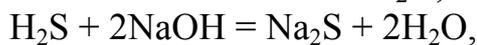
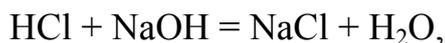
*Решение.* Амфотерные оксиды и гидроксиды взаимодействуют и с кислотами, и со щелочами:



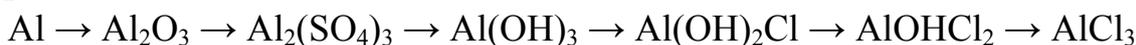
**Примечание.** Для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  уравнение реакции (уравнение 2) написано для случая его взаимодействия с расплавом щелочи, продукт реакции  $\text{NaAlO}_2$  – метаалюминат натрия; а для  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (уравнение 3) – с раствором щелочи, продукт реакции  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$  – гексагидроксохромат (III) натрия.

**Пример 7.** Объясните, какие из указанных веществ взаимодействуют с растворами щелочей:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ . Напишите уравнения их реакций с гидроксидом натрия.

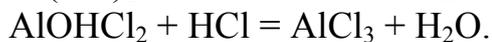
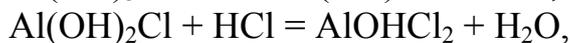
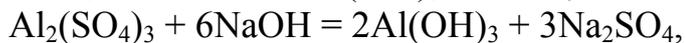
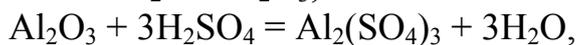
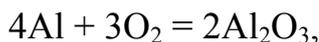
*Решение.* Со щелочами взаимодействуют кислоты и кислотные оксиды, в данном списке это  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ . Уравнения реакций:



**Пример 8.** Напишите уравнения реакций, характеризующих генетическую взаимосвязь между веществами в следующей цепочке превращений:

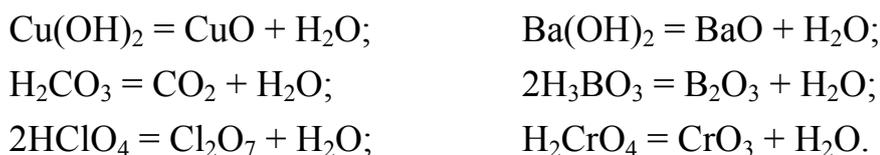


*Решение.*



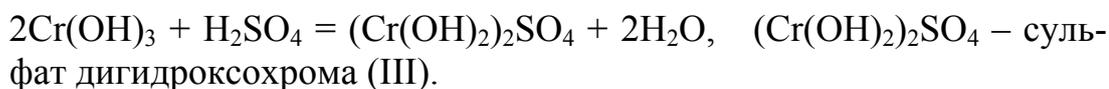
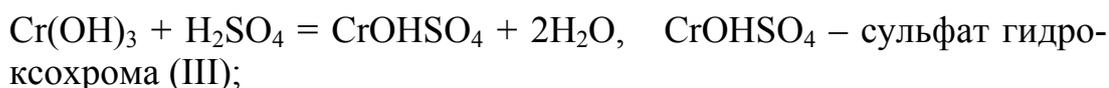
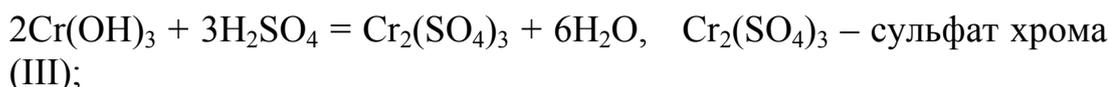
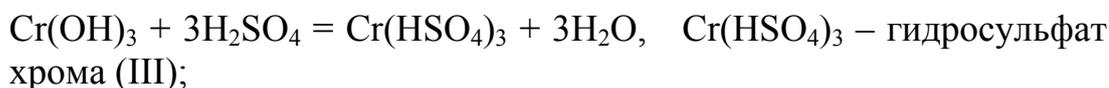
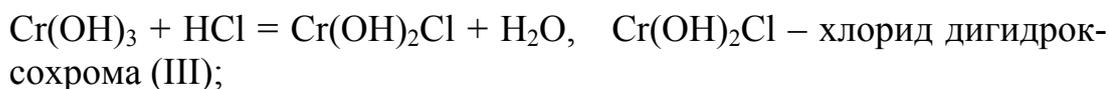
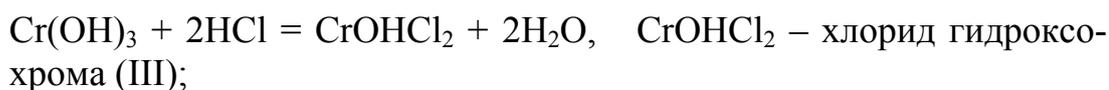
**Пример 9.** Напишите уравнения реакций, показывающих взаимосвязь оксидов  $\text{CuO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$  с соответствующими гидроксидами.

*Решение.* Приведенные в условии задания оксиды можно получить по обратимым реакциям из соответствующих им гидроксидов (оснований и кислот) путем термического разложения (в случае хлорного ангидрида  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  необходимо использовать сильный водоотнимающий агент, например фосфорный ангидрид). В этих реакциях кроме оксида образуется вода:



**Пример 10.** Напишите уравнения реакций получения средних, кислых и основных солей при взаимодействии гидроксида хрома (III) с соляной и серной кислотами. Приведите названия полученных солей.

*Решение.*



## Глава 2

# АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ И СТЕХИОМЕТРИЯ

По теме «Атомно-молекулярное учение и стехиометрия» необходимо овладеть следующими знаниями, умениями и навыками.

1. Знать основные понятия (атом, молекула, химический элемент, простое и сложное вещества, чистые вещества и смеси, эквивалент, моль, относительные и молярные массы атомов, молекул и эквивалентов, молярный объем газа, химическая реакция, валентность) и законы (сохранения, стехиометрии, газовых) атомно-молекулярного учения и использовать их при решении качественных и расчетных задач.

2. Проводить расчеты по соотношениям, которые связывают массу, объем (для газов), количество, молярную массу и молярный объем (для газов) вещества, вычислять состав вещества по его формуле.

3. Выполнять расчеты по газовым уравнениям, по уравнению Клапейрона-Менделеева, приводить объем газообразного вещества к нормальным условиям.

4. Устанавливать простейшие и истинные формулы газообразных соединений по их составу и относительной плотности по другому газу.

5. Проводить простые стехиометрические расчеты по уравнениям реакций: по известной массе (объему) одного вещества вычислять массы (объемы) остальных веществ, участвующих в реакции.

6. Проводить сложные стехиометрические расчеты: при избытке или недостатке вещества, при наличии примесей в веществе, при неполном выходе реакции вследствие ее обратимости.

7. Знать определение эквивалента и закон эквивалентов, проводить расчеты по закону эквивалентов: вычислять эквивалентную и атомную массу химического элемента, используя закон эквивалентов и правило Дюлонга-Пти.

8. Составлять формулы соединений по валентности и определять валентность элементов по формулам их соединений.

### ПРИМЕРЫ ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАДАНИЙ

**Пример 1.** В природе около 76 % всех атомов хлора имеют относительную массу 35, а 24 % – 37. Чему равна относительная атомная масса хлора?

*Решение.* Значение относительной атомной массы хлора, приведенное в Периодической таблице, является средним. По данным в условии задачи относительным атомным массам изотопов и их содержанию можно вычислить это среднее значение:

$$A_r(\text{Cl}) = 35 \cdot 0,76 + 37 \cdot 0,24 = 35,5.$$

**Пример 2.** Определите массу одной молекулы диоксида серы.

*Решение.* Вычисляем молекулярную массу сернистого газа:

$$M_r(\text{SO}_2) = A_r(\text{S}) + 2A_r(\text{O}) = 32 + 2 \cdot 16 = 64,$$

следовательно, молярная масса  $M(\text{SO}_2) = 64$  г/моль.

Известно, что один моль любого вещества содержит  $6,022 \cdot 10^{23}$  молекул, следовательно масса одной молекулы  $\text{SO}_2$  будет равна:

$$m = \frac{64 \text{ г/моль}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 1,063 \cdot 10^{-22} \text{ г.}$$

**Пример 3.** Какое количество вещества составляют: а) 3,94 г золота, б) 212 кг карбоната натрия, в)  $56 \text{ м}^3$  (при н. у.) углекислого газа?

*Решение.* Масса  $m$ , объем  $V$  и число частиц вещества  $N$  связаны с количеством вещества  $n$  следующими соотношениями:

$$n = \frac{m}{M}; \quad n = \frac{V}{V_m}; \quad n = \frac{N}{N_A}.$$

Простейшие арифметические вычисления по этим формулам не приводим.

*Ответ.* а) 0,02 моль; б) 2000 моль; в) 2500 моль.

**Пример 4.** Вычислите массу газов при н. у.: а) 200 л хлора, б) 1,8 л сероводорода

*Решение.* Расчет массы газов ведем через количество вещества.

*Ответ.* а) 633,2 г; б) 2,73 г.

**Пример 5.** Какой объем занимает при н. у.: а) 5 г водорода, б) 5 г кислорода?

*Решение.* Расчет объема газов ведем также через количество вещества.

*Ответ.* а) 56 л; б) 3,5 л.

**Пример 6.** Какое число молекул содержится: а) в 1 г аммиака, б) в 1 мл водорода?

*Решение.* Расчет числа молекул ведем через количество вещества.

*Ответ.* а)  $3,5 \cdot 10^{22}$ ; б)  $2,7 \cdot 10^{19}$ .

**Пример 7.** Определите стехиометрическую валентность элементов в соединениях: сероводород, ортофосфорная кислота, сульфат натрия, карбонат лития, гидрофосфат кальция.

*Решение.* Записываем формулы соединений:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaHPO}_4$ .

Известно, что стехиометрическая валентность водорода в любых соединениях равна единице, а кислорода в подавляющем большинстве случаев – двум (кроме пероксидов). Стехиометрическая валентность ли-

тия, натрия, кальция постоянна и равна номеру групп в Периодической таблице, в которых находятся эти элементы. Расставим известные валентности над элементами в формулах:



Для бинарных соединений, каким является сероводород, соблюдается простое правило – произведения валентности элементов на число их атомов в формуле должны быть равны:  $1 \cdot 2 = x \cdot 1$  (число атомов серы в формуле сероводорода равно 1), отсюда валентность серы  $x = 2$ .

Можно рассуждать иначе: один атом серы присоединяет два атома водорода, валентность каждого из которых равна единице. Следовательно, валентность серы равна двум:  $\overset{\text{I}}{\text{H}}_2\overset{\text{II}}{\text{S}}$ .

В остальных соединениях от произведения валентности кислорода на число его атомов в формуле нужно вычесть такое же произведение для металла (или суммы произведений для металла и водорода для кислот соли); в результате получаем значения валентности:

фосфора в фосфорной кислоте  $2 \cdot 4 - 1 \cdot 3 = 5$ ,  $\overset{\text{I}}{\text{H}}_3\overset{\text{V}}{\text{P}}\overset{\text{II}}{\text{O}}_4$ ;

серы в сульфате натрия  $2 \cdot 4 - 2 \cdot 1 = 6$ ,  $\overset{\text{I}}{\text{Na}}_2\overset{\text{VI}}{\text{S}}\overset{\text{II}}{\text{O}}_4$ ;

углерода в карбонате лития  $3 \cdot 2 - 1 \cdot 2 = 4$ ,  $\overset{\text{I}}{\text{Li}}_2\overset{\text{IV}}{\text{C}}\overset{\text{II}}{\text{O}}_3$ ;

фосфора в гидрофосфате кальция  $4 \cdot 2 - (2 \cdot 1 + 1 \cdot 1) = 5$ ,  $\overset{\text{II}}{\text{Ca}}\overset{\text{I}}{\text{H}}\overset{\text{V}}{\text{P}}\overset{\text{II}}{\text{O}}_4$ .

**Пример 8.** Руководствуясь положением элементов в Периодической системе, составьте формулы соединений: серы с алюминием, кальция с водородом, титана с хлором, марганца с кислородом, фтора с серой.

*Решение.* Все соединения являются бинарными (состоят их двух элементов). Чтобы составить формулы таких соединений, нужно помнить простые правила: металлы, находящиеся в 1–3 группах Периодической системы, проявляют в соединениях устойчивую валентность, равную номеру группы; неметаллы в бинарных соединениях с металлами обычно проявляют валентность, равную разности ( $8 - \text{№}$  группы). Согласно этим правилам, формулы соединений таковы:

- серы с алюминием –  $\overset{\text{III}}{\text{Al}}_2\overset{\text{II}}{\text{S}}_3$  (алюминий находится в третьей группе Периодической системы, сера – в шестой, валентность серы  $8 - 6 = 2$ , неметалл в бинарном соединении с металлом ставится в формуле на второе место);

- кальция с водородом –  $\overset{\text{II}}{\text{Ca}}\overset{\text{I}}{\text{H}}_2$  (кальций находится во второй группе, водород всегда проявляет валентность равную единице);

- титана с хлором –  $\overset{\text{IV}}{\text{Ti}}\overset{\text{I}}{\text{Cl}}_4$  (титан находится в четвертой группе, хлор в соединениях с металлами проявляет валентность равную единице);
- марганца с кислородом –  $\overset{\text{IV}}{\text{Mn}}\overset{\text{II}}{\text{O}}_2$  (устойчивая валентность марганца в соединениях с кислородом при обычных условиях равна четырем);
- фтора с серой –  $\overset{\text{VI}}{\text{S}}\overset{\text{I}}{\text{F}}_6$  (электроотрицательность фтора больше, чем серы, поэтому в формуле он ставится на второе место; валентность фтора постоянна и равна единице; сера проявляет переменную валентность, но в соединении с таким сильным окислителем как фтор сера проявляет высшую валентность, равную номеру группы, т. е. шести).

**Пример 9.** Мышьяк образует два оксида. Массовая доля мышьяка в них равна 65,2 % и 75,7 %. Определите эквивалентные массы мышьяка в обоих оксидах.

*Решение.* Принимаем массы оксидов по 100 г. Поскольку содержание мышьяка дается в массовых процентах, то в составе первого оксида масса мышьяка 65,2 г, а кислорода – 34,8 г; в 100 г второго оксида на мышьяк приходится 75,7 г, а на кислород – 24,3 г. Эквивалентная масса кислорода равна 8. Применим закон эквивалентов для первого оксида:

$$\frac{m(\text{As})}{m(\text{O})} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{As})}{M_{\text{эк}}(\text{O})}; \quad \frac{65,2}{34,8} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{As})}{8}; \quad M_{\text{эк}}(\text{As}) = \frac{65,2 \cdot 8}{34,8} = 15 \text{ г/моль.}$$

Для второго оксида расчет проводим аналогично:  $M_{\text{эк}}(\text{As}) = 25 \text{ г/моль.}$

**Пример 10.** Вычислите состав (в %) серного ангидрида.

*Решение.* Молярная масса  $\text{SO}_3$  равна 80 г/моль. Количество атомов серы в 80 г серного ангидрида составляет 1 моль, т. е. 32 г, а кислорода – 3 моль, т. е. 48 г. Находим массовые доли серы и кислорода:

$$\omega(\text{S}) = \frac{32}{80} = 0,4 \text{ или } 40\%; \quad \omega(\text{O}) = \frac{48}{80} = 0,6 \text{ или } 60\%.$$

**Пример 11.** Определите формулу газообразного вещества, содержащего 30,43 % азота и 69,57 % кислорода; плотность этого газа по водороду равна 46.

*Решение.* Запишем формулу вещества в виде  $\text{N}_x\text{O}_y$ . Масса азота в одном моль вещества составит  $14x$ , масса кислорода –  $16y$ , а отношение масс выразится равенством:

$$14x : 16y = 30,43 : 69,57.$$

Из этого равенства находим отношение количества атомов азота и кислорода:

$$x : y = \frac{30,43}{14} : \frac{69,57}{16} = 2,17 : 4,34 = 1 : 2.$$

Таким образом, простейшая формула вещества  $\text{NO}_2$ .

Если бы простейшая формула была истинной, то молярная масса была бы равна 46 г/моль. В действительности она в 2 раза больше:

$$M = M(\text{H}_2) \cdot D(\text{H}_2) = 2 \cdot 46 = 92 \text{ г/моль},$$

следовательно, истинная формула данного вещества  $\text{N}_2\text{O}_4$  – это димер диоксида азота (систематическое название тетраоксид диазота), который образуется при низких температурах из  $\text{NO}_2$ .

**Пример 12.** Определите эквивалентные массы серной кислоты, гидроксида цинка, гидросульфата калия, оксида железа (III) и углекислого газа в реакциях:

- 1)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- 2)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} = \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,
- 3)  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- 4)  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{HCl} = \text{ZnOHCl} + \text{H}_2\text{O}$ ,
- 5)  $\text{KHSO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4 + \text{KCl} + \text{HCl}$ ,
- 6)  $\text{KHSO}_4 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,
- 7)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$ ,
- 8)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ ,
- 9)  $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,
- 10)  $\text{CO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

*Решение.* Значение эквивалентной массы вещества зависит от того, в какой конкретной реакции участвует это вещество, т. е. является переменной величиной (в отличие от молярной массы). Эквивалентная масса основания может быть вычислена как частное от деления молекулярной массы основания на его кислотность, определяемую числом вступающих в реакцию гидроксильных групп. Для вычисления эквивалентной массы кислоты необходимо молекулярную массу кислоты разделить на ее основность, которая определяется числом атомов водорода, замещающихся на атомы металла. Для того чтобы вычислить эквивалентную массу соли, надо молекулярную массу соли разделить на произведение числа атомов металла в молекуле соли на его степень окисления. Так, в первой реакции в молекуле  $\text{H}_2\text{SO}_4$  оба атома водорода замещаются на металл, следовательно эквивалентная масса серной кислоты в данной реакции будет равна  $M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49$  г/моль. Аналогично рассуждая, вычисляем эквивалентные массы других веществ. Получаем следующие результаты:

Реакция	Ответ	Реакция	Ответ
1	$M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49$	6	$M_{\text{эк}}(\text{KHSO}_4) = 136$
2	$M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$	7	$M_{\text{эк}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 26,7$
3	$M_{\text{эк}}(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 49,5$	8	$M_{\text{эк}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 80$
4	$M_{\text{эк}}(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 99$	9	$M_{\text{эк}}(\text{CO}_2) = 22$
5	$M_{\text{эк}}(\text{KHSO}_4) = 68$	10	$M_{\text{эк}}(\text{CO}_2) = 44$

**Пример 13.** Металл массой 1,215 г вытесняет из серной кислоты 1,12 л водорода (н. у.). Определите молярную массу эквивалентов металла.

*Решение.* 1) Находим массу водорода:

$$m(\text{H}_2) = \frac{V \cdot M}{V_M} = \frac{1,12 \cdot 2}{22,4} = 0,1 \text{ г}.$$

2) Из закона эквивалентов выражаем и вычисляем эквивалентную массу металла:

$$M_{\text{эк}}(\text{Me}) = \frac{m(\text{Me}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{H}_2)}{m(\text{H}_2)} = \frac{1,215 \cdot 1}{0,1} = 12,15 \text{ г/моль}.$$

**Пример 14.** При взаимодействии 5,6 г железа с серой образовалось 8,8 г сульфида железа. Определите молярную массу эквивалента железа.

*Решение.* По условию задачи 5,6 г железа присоединяют 3,2 г серы (разность между массами сульфида и железа). Молярная масса эквивалентов серы вычисляется по соотношению

$$M_{\text{эк}}(\text{S}) = \frac{M(\text{S})}{z} = \frac{32}{2} = 16 \text{ г/моль},$$

где  $z$  – валентность серы, в сульфидах она равна двум.

Молярную массу эквивалентов железа находим по закону эквивалентов:

$$\frac{m(\text{Fe})}{m(\text{S})} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Fe})}{M_{\text{эк}}(\text{S})}; \quad M_{\text{эк}}(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{S})}{m(\text{S})} = \frac{5,6 \cdot 16}{3,2} = 28 \text{ г/моль}.$$

**Пример 15.** Удельная теплоемкость металла равна 0,39 Дж/(г·К). Этот металл массой 20 г соединяется с 3,426 л кислорода (н. у.). Определите валентность и атомную массу металла. Какой это металл?

*Решение:* 1) Находим по закону Дюлонга и Пти приблизительную атомную массу металла:

$$A_r(\text{Me}) \approx \frac{25}{C_{\text{уд}}} = \frac{25}{0,39} = 64,1.$$

2) Вычисляем массу участвующего в реакции кислорода:

$$m(\text{O}_2) = \frac{V(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2)}{V_M} = \frac{3,426 \cdot 32}{22,4} = 4,89 \text{ г}.$$

3) По закону эквивалентов рассчитываем молярную массу эквивалентов металла:

$$M_{\text{эк}}(\text{Me}) = \frac{m(\text{Me}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{O})}{m(\text{O})} = \frac{20 \cdot 8}{4,89} = 32,69 \text{ г/моль.}$$

4) Вычисляем валентность металла:

$$z = \frac{Ar(\text{Me})}{M_{\text{эк}}(\text{Me})} = \frac{64,1}{32,69} = 1,96 \approx 2.$$

5) Находим точную атомную массу металла:

$$A_r(\text{Me}) = z \cdot M_{\text{эк}}(\text{Me}) = 2 \cdot 32,69 = 65,38.$$

Двухвалентный металл с такой атомной массой – цинк.

**Пример 16.** При восстановлении 8 г оксида металла (III) израсходовано 3,36 л водорода (н. у.). Определите эквивалентную и атомную массу металла.

*Решение.* По условию задачи восстанавливается оксид  $\text{Me}_2\text{O}_3$ . Закон эквивалентов позволяет рассчитывать не только эквивалентные массы элементов в соединении, но и эквивалентную массу всего соединения. Применим закон эквивалентов для расчета эквивалентной массы оксида металла.

Эквивалентный объем газа по аналогии с эквивалентной массой можно определить по соотношению

$$V_{\text{эк}} = \frac{V_M}{z \cdot i},$$

где  $V_M$  – молярный объем газа (22,4 л/моль при н. у.),  $z \cdot i$  – произведение валентности  $z$  на число атомов в формуле газа.

Для водорода

$$V_{\text{эк}} = \frac{22,4 \text{ л/моль}}{1 \cdot 2} = 11,2 \text{ л/моль.}$$

Составляем и решаем пропорцию:

8 г оксида металла эквивалентны 3,36 л водорода,  
 $x$  г “-” “-” “-” 11,2 л “-”;

$$x = \frac{8 \cdot 11,2}{3,36} = 26,67.$$

Полученное число является эквивалентной массой оксида металла:  
 $M_{\text{эк}}(\text{Me}_2\text{O}_3) = 26,67.$

2) Эквивалентная масса оксида представляет сумму эквивалентных масс металла и кислорода (независимо от числа атомов в формуле оксида). Зная, что эквивалентная масса кислорода равна 8, находим эквивалентную массу металла:

$$M_{\text{эк}}(\text{Me}) = M_{\text{эк}}(\text{Me}_2\text{O}_3) - M_{\text{эк}}(\text{O}) = 26,67 - 8 = 18,67.$$

По условию металл трехвалентен; отсюда атомная масса металла

$$A_r(\text{Me}) = M_{\text{эк}}(\text{Me}) \cdot z = 18,67 \cdot 3 = 56,$$

следовательно, этот металл – железо.

**Пример 17.** На нейтрализацию 0,728 г щелочи израсходовано 0,535 г  $\text{HNO}_3$ . Вычислите молярную массу эквивалентов щелочи; определите, какая взята щелочь.

*Решение.* Молярная масса эквивалентов  $\text{HNO}_3$  равна ее молярной массе 63 г/моль, поскольку кислота одноосновная. По закону эквивалентов вещества взаимодействуют между собой в массах, пропорциональных их молярным массам эквивалентов, т. е. 0,728 г щелочи (обозначим щелочь условной формулой  $\text{Me}(\text{OH})_x$ ) взаимодействует с 0,535 г  $\text{HNO}_3$ , отсюда:

$$\frac{m(\text{Me}(\text{OH})_x)}{m(\text{HNO}_3)} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Me}(\text{OH})_x)}{M_{\text{эк}}(\text{HNO}_3)}; \quad M_{\text{эк}}(\text{Me}(\text{OH})_x) = \frac{0,728 \cdot 63}{0,535} = 85,7 \text{ г/моль}.$$

Молярная масса эквивалентов щелочи, по аналогии с оксидами, равна сумме молярных масс эквивалентов металла и гидроксогруппы (независимо от числа гидроксогрупп в формуле):

$$M_{\text{эк}}(\text{Me}(\text{OH})_x) = M_{\text{эк}}(\text{Me}) + M_{\text{эк}}(\text{OH}) = M_{\text{эк}}(\text{Me}) + 17 \text{ г/моль}.$$

Из этого равенства вычисляем молярную массу эквивалентов металла:

$$M_{\text{эк}}(\text{Me}) = M_{\text{эк}}(\text{Me}(\text{OH})_x) - 17 = 85,7 - 17 = 68,7 \text{ г/моль}.$$

Поскольку валентность металла, входящего в состав щелочи, неизвестна, для определения атомной массы металла воспользуемся методом подбора валентности.

Если металл одновалентен, то  $A_r(\text{Me}) = 68,7$ . Одновалентного металла с такой атомной массой, образующего щелочь, в Периодической системе нет.

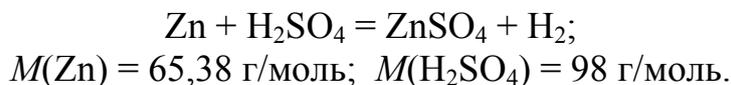
Если валентность металла равна двум, то

$$A_r(\text{Me}) = M_{\text{эк}}(\text{Me}) \cdot z = 68,7 \cdot 2 = 137,4.$$

Двухвалентный металл с такой атомной массой – барий; следовательно, формула щелочи –  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

**Пример 18.** Определите массу цинка, взаимодействующую с раствором серной кислоты, в котором содержится 150 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*Решение.* 1) Записываем уравнение реакции и молярные массы цинка и серной кислоты:



2) Вычисляем количество серной кислоты:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{150}{98} = 1,53 \text{ моль.}$$

3) Из уравнения реакции видно, что количество цинка равно количеству серной кислоты, т. е. 1,53 моль, поэтому можно вычислить массу цинка:

$$m(\text{Zn}) = n(\text{Zn}) \cdot M(\text{Zn}) = 1,53 \cdot 65,38 = 100 \text{ г.}$$

**Пример 19.** Определите массу известняка, содержащего 90 %  $\text{CaCO}_3$ , которая потребуется для получения 7 т негашеной извести.

*Решение.* 1) Негашеную известь (оксид кальция) можно получить из известняка (карбоната кальция) путем термического разложения:



$$M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ г/моль}; \quad M(\text{CaO}) = 56 \text{ г/моль.}$$

2) Составляем и решаем пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{из } 100 \text{ г } \text{CaCO}_3 \text{ можно получить } 56 \text{ г } \text{CaO}, \\ x \text{ т } \text{CaCO}_3 \qquad \qquad \qquad 7 \text{ т } \text{CaO}; \end{array}$$

$$x = \frac{100 \cdot 7}{56} = 12,5 \text{ т}$$

3) Таким образом, для получения 7 т  $\text{CaO}$  необходимо 12,5 т чистого карбоната кальция. Массу известняка вычисляем по пропорции:

$$\begin{array}{l} \text{в } 100 \text{ г известняка содержится } 90 \text{ г } \text{CaCO}_3, \\ y \text{ т} \qquad \qquad \qquad 12,5 \text{ т } \text{CaCO}_3; \end{array}$$

$$y = \frac{100 \cdot 12,5}{90} = 13,9 \text{ т.}$$

**Пример 20.** При сжигании 3,0 кг каменного угля м объем полученного углекислого газа, приведенный к н. у., составил 5,3 м<sup>3</sup>. Определите массовую долю углерода в каменном угле.

*Решение.* 1) Записываем уравнение реакции горения и молярную массу углерода:



2) Для определения массы углерода составляем и решаем пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{при сгорании } 12 \text{ г углерода образуется } 22,4 \text{ л } \text{CO}_2, \\ x \text{ г} \qquad \qquad \qquad 5300 \text{ л } \text{CO}_2; \end{array}$$

$$x = \frac{12 \text{ г} \cdot 5300 \text{ л}}{22,4 \text{ л}} = 2840 \text{ г} = 2,84 \text{ кг.}$$

3) Таким образом, в 3,0 кг антрацита содержится 2,84 кг углерода, а остальное – примеси. Находим массовую долю углерода в антраците:

$$\omega(C) = \frac{2,84}{3,0} = 0,946 = 94,6 \%$$

**Пример 21.** При синтезе аммиака по реакции  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$  было взято 22,4 м<sup>3</sup> азота и 67,2 м<sup>3</sup> водорода и получено 4,25 м<sup>3</sup> аммиака (все объемы приведены к н. у.). Определите практический выход аммиака.

*Решение.* Рассчитаем количества вещества реагентов. Количество азота – 1000 моль, количество водорода – 3000 моль, т. е. реагенты взяты в стехиометрическом соотношении 1:3, как это необходимо по уравнению реакции. По этому уравнению теоретический выход аммиака должен быть равен 2000 моль, или 44800 л (44,8 м<sup>3</sup>). А по условию, образовалось 4,25 м<sup>3</sup> аммиака. Следовательно, практический выход аммиака равен:

$$\eta(NH_3) = \frac{4,25}{44,8} = 0,095 \text{ или } 9,5\%$$

**Пример 22.** Было смешано 7,3 г хлороводорода и 4,0 г аммиака. Какое вещество образовалось и чему равна его масса? Какое вещество было взято в избытке и какая масса этого вещества осталась после реакции?

*Решение.* 1) Записываем уравнение реакции и молярные массы реагентов и продукта реакции:



$$M(NH_3) = 17 \text{ г/моль}; M(HCl) = 36,5 \text{ г/моль}; M(NH_4Cl) = 53,5 \text{ г/моль}.$$

2) Вычисляем количества взятых реагентов:

$$n(NH_3) = \frac{4,0}{17} = 0,235 \text{ моль}; \quad n(HCl) = \frac{7,3}{36,5} = 0,200 \text{ моль}.$$

Из полученных данных видно, что аммиак взят в избытке, поэтому расчеты проводим по хлороводороду (веществу, взятому в недостатке). Так как по уравнению реакции 1 моль HCl дает 1 моль NH<sub>4</sub>Cl, количество вещества NH<sub>4</sub>Cl будет равно 0,2 моль.

3) Находим массу полученного хлорида аммония:

$$m(NH_4Cl) = 0,2 \cdot 53,5 = 10,7 \text{ г}.$$

4) Находим массу аммиака, вступившего в реакцию:

$$m(NH_3) = 0,2 \cdot 17 = 3,4 \text{ г}.$$

5) Вычисляем массу аммиака, которая осталась в избытке:

$$m(NH_3) = 4,0 - 3,4 = 0,6 \text{ г}.$$

**Пример 23.** Определите молярную массу газа, если 1 л этого газа при давлении  $1,2 \cdot 10^5$  Па и температуре  $27^\circ\text{C}$  имеет массу 0,96 г.

*Решение.* Из уравнения Клапейрона–Менделеева выражаем и вычисляем молярную массу:

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{0,96 \cdot 8,31 \cdot 300}{120000 \cdot 0,001} = 20 \text{ г/моль.}$$

**Пример 24.** Колба объемом 750 мл, наполненная при  $27^\circ\text{C}$  кислородом, имеет массу 83,3 г. Масса пустой колбы равна 82,1 г. Определите давление кислорода в колбе.

*Решение.* 1) Вычитая из массы колбы с кислородом (83,3 г) массу пустой колбы (82,1 г), находим массу кислорода; она равна 1,2 г.

2) По уравнению Клапейрона – Менделеева вычисляем давление:

$$P = \frac{mRT}{MV} = \frac{1,2 \cdot 8,31 \cdot 300}{32 \cdot 0,75 \cdot 10^{-31}} = 1,25 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

**Пример 25.** Металл массой 1,168 г вытеснил из серной кислоты 438 мл водорода при  $17^\circ\text{C}$  и 750 мм рт.ст. Определите эквивалентную и атомную массы металла.

*Решение.* 1) Переводим давление в паскалы по пропорции (нормальное атмосферное давление 760 мм рт.ст. или 101325 Па):

$$\begin{array}{l} 101325 \text{ Па соответствует } 760 \text{ мм рт. ст.,} \\ x \text{ Па} \qquad \qquad \qquad 750 \text{ мм рт. ст.;} \end{array}$$

$$x = \frac{101325 \cdot 750}{760} = 99992 \text{ Па}$$

2) По уравнению Клапейрона–Менделеева вычисляем массу водорода:

$$m(\text{H}_2) = \frac{pVM}{RT} = \frac{99992 \cdot 438 \cdot 10^{-6} \cdot 2}{8,31 \cdot 290} = 0,036 \text{ г.}$$

3) По закону эквивалентов находим эквивалентную массу металла:

$$M_{\text{эк}} = \frac{1,168 \cdot 1}{0,036} = 32,6.$$

4) Поскольку валентность металла не дана, атомную массу металла находим путем подбора валентности. Если валентность металла равна единице, то атомная масса равна 32,6; одновалентного металла с таким значением  $A_r$  нет в Периодической системе. Если валентность равна двум, то  $A_r(\text{Me}) = M_{\text{эк}}(\text{Me}) \cdot z = 32,6 \cdot 2 = 65,2$ ; двухвалентный металл с таким значением  $A_r$  – цинк.

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Взятые одинаковые массы азота, водорода и углекислого газа при одинаковых давлении и температуре. Каково отношение объемов взятых газов?

2. Если отсчитывать по 60 молекул в минуту, то сколько лет потребуется для того, чтобы пересчитать все молекулы, содержащиеся в одном килограмме йода (считать год равным 365 суткам)?

3. Какую массу имеют 10 моль углекислого газа? Какой объем занимает это количество  $\text{CO}_2$  при н. у.? Чему равна масса одной молекулы газа?

4. Объемная доля радиоактивного газа радона в воздухе равна  $6 \cdot 10^{-18} \%$ . Сколько молекул этого газа содержится в одном кубическом метре ( $\text{м}^3$ ) воздуха при н. у.?

5. Сопоставьте число молекул, содержащихся в 1 кг гидроксида калия и в 1 кг гидроксида натрия. Ответ мотивировать, не проводя вычисления числа молекул.

6. Из сульфида железа (II) был получен сероводород, на сжигание которого (с образованием  $\text{SO}_2$ ) было затрачено 306 л кислорода. Чему равна масса взятого сульфида железа (II)?

7. К 10 г гидроксида калия прибавили 10 г азотной кислоты (в пересчете на чистое вещество  $\text{HNO}_3$ ). Какое вещество после реакции оказалось в избытке и чему равна масса избытка?

8. Какая масса нитрата серебра находилась в растворе, если из него при действии хлорида бария получен осадок массой 0,287 г?

9. Какой объем углекислого газа, приведенного к н. у., может выделиться при прокаливании 920 г минерала доломита ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) при отсутствии в нем примесей?

10. При обжиге 10 т пирита было получено  $3500 \text{ м}^3$  (н. у.) сернистого газа. Определите массовую долю  $\text{FeS}_2$  в пирите.

11. При сжигании 3 кг каменного угля получается  $5,3 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$  (н. у.). Чему равна массовая доля углерода в каменном угле?

12. Сколько железа можно получить из 2-х тонн железной руды, содержащей 94 масс. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ?

13. В состав вещества входят водород, углерод и кислород в массовом отношении 1:6:4. Плотность паров вещества по водороду равна 22. Установите формулу вещества.

14. Вещество содержит 37,71 % натрия, 22,95 % кремния, а остальное – кислород. Какова простейшая формула вещества, совпадает ли она с истинной формулой?

15. Вещество содержит 84,2 % серы и 15,8 % углерода. Плотность паров этого вещества по воздуху равна 2,62. Найдите его формулу.

16. Вещество содержит водород, углерод и кислород в массовом отношении 1:6:8. Плотность паров этого вещества по водороду равна 15. Установите формулу вещества.

17. Вещество содержит серу (23,7 %), кислород (23,7 %) и хлор (52,6 %). Плотность паров этого вещества по водороду равна 67,5. Установите формулу вещества.

18. Газообразный углеводород содержит 92,3 % углерода. Его плотность по водороду равна 39. Определите формулу углеводорода.

19. Найдите истинную формулу соединения бора с водородом, если масса одного литра этого газа равна массе 1 л азота, а содержание бора в веществе составляет 78,2 масс. %.

20. Найдите формулу кристаллогидрата карбоната натрия, масса которого до прокаливания равна 14,3 г, а после прокаливания – 5,3 г.

21. Баллон емкостью 10 л вмещает при 27 °С один моль кислорода. Под каким давлением находится кислород в этом баллоне? Ответ выразить в килопаскалях, миллиметрах ртутного столба и в атмосферах.

22. Газ массой 1,105 г при 27 °С и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па занимает объем 0,8 л. Какова молярная масса газа?

23. Какую массу карбоната кальция необходимо прокалить, чтобы получить углекислый газ объемом 25 л при 15 °С и давлении 104000 Па?

24. Масса одного литра воздуха при 101330 Па и 20 °С равна 1,2 г. Вычислите среднюю молярную массу воздуха.

25. Метан объемом 22,4 л насыщен водяным паром при 20 °С и давлении  $0,986 \cdot 10^5$  Па. Давление пара воды при этой температуре равно 2,33 кПа. Чему равна масса метана в данном объеме?

26. Определите давление углекислого газа массой 0,022 кг в сосуде объемом 5 л при температуре 27 °С.

27. Из простого вещества (металла) массой 0,6 г с удельной теплоемкостью 0,281 Дж/(г·К) было получено 0,9 г его оксида. Чему равна эквивалентная масса, валентность и атомная масса металла, какой это металл, чему равна погрешность в определении атомной массы?

28. Металл массой 40 г вытесняет из кислоты водород объемом 14,6 л при 18 °С и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па. Удельная теплоемкость металла равна 0,39 Дж/(г·К). Определите эквивалентную массу, валентность и атомную массу металла, какой это металл.

29. Некоторый элемент в виде простого вещества имеет удельную теплоемкость 0,145 Дж/(г·К), а его массовая доля в сульфиде составляет

74,2 %. Определите эквивалентную массу, валентность и атомную массу элемента, напишите формулу его сульфида.

30. При термоллизе водородного соединения неизвестного элемента было получено 2,162 г простого вещества этого элемента и 14,78 л водорода (при 327 °С и 760 мм. рт. ст.). Удельная теплоемкость простого вещества равна 2,209 Дж/(г·К). Определите эквивалентную массу, валентность и атомную массу элемента и найдите его в Периодической системе.

31. Удельная теплоемкость некоторого металла равна 0,92 Дж/(г·К). Навеска 0,54 г этого металла без остатка взаимодействует с 2,94 г чистой серной кислоты. Чему равна эквивалентная масса, валентность и атомная масса металла, какой это металл?

32. Чему равна атомная масса металла с удельной теплоемкостью 0,67 Дж/(г·К), если при взаимодействии 5 г его с бромом образуется бромид массой 25 г, а бром той же массы взаимодействует с водородом объемом 2,8 л (н. у.)? Какой это металл?

## Глава 3

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

По теме «Окислительно-восстановительные реакции» (ОВР) необходимо владеть следующими знаниями, умениями и навыками:

1. Определять степени окисления элементов в соединениях.
2. Объяснять сущность процессов окисления и восстановления, знать вещества окислители и восстановители, объяснять окислительно-восстановительную двойственность и приводить примеры.
3. Знать классификацию окислительно-восстановительных реакций, уметь иллюстрировать их типы уравнениями реакций.
4. Определять стехиометрические коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях методами электронного баланса и полуреакций.
5. Вычислять эквивалентные массы окислителей и восстановителей.

#### ПРИМЕРЫ ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ

**Пример 1.** Определите степень окисления элементов в соединениях:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

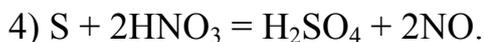
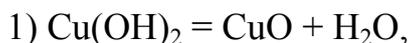
*Решение.* По таблице электроотрицательностей (ее можно найти в любом справочнике) находим, что в первом соединении (это аммиак) большую электроотрицательность имеет азот, поэтому он имеет отрицательную степень окисления, равную его валентности в этом соединении, т. е.  $-3$ , а водород – положительную и тоже равную его валентности, т. е.  $+1$ . По международным правилам формулу аммиака следовало бы записывать  $\text{H}_3\text{N}$ , но для этого широко известного соединения сохранена исторически сложившаяся форма записи  $\text{NH}_3$ .

Во втором соединении более электроотрицательный элемент – хлор, он одновалентен, поэтому его степень окисления равна  $-1$ , а фосфора –  $+5$ .

В третьем соединении наиболее электроотрицательный элемент – кислород, он двухвалентен, поэтому его степень окисления равна  $-2$ . Степень окисления одновалентного водорода равна  $+1$ , а два атома азота имеют различные степени окисления: первый в формуле атом является составной частью катиона аммония и поэтому имеет степень окисления  $-3$ , а другой входит в состав кислотного остатка азотной кислоты, следовательно, его степень окисления равна  $+5$ .

**Примечание.** Степень окисления азота в нитрат-ионе  $\text{NO}_3^-$  можно определить по простому правилу: сумма степеней окисления всех элементов в ионе, помноженных на число атомов этих элементов в формуле иона, должна быть равна заряду иона.

**Пример 2.** Среди данных уравнений найдите уравнения окислительно-восстановительных реакций:



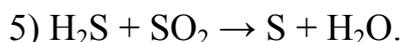
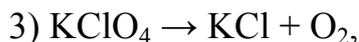
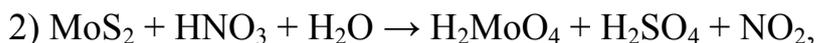
*Решение.* Окислительно-восстановительными называются реакции, в ходе которых изменяются степени окисления элементов. Окислительно-восстановительными являются реакции 2 и 4, так как только в них изменяются степени окисления элементов (проверьте самостоятельно).

**Пример 3.** Среди данных соединений укажите окислители, восстановители и вещества с окислительно-восстановительной двойственностью: 1)  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{Fe}$ ; 2)  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

*Решение.* При протекании окислительно-восстановительных реакций восстановители, теряя электроны, повышают свою степень окисления, а окислители, приобретая электроны, понижают свою степень окисления. В первом списке во всех соединениях присутствует железо, причем высшую степень окисления этот элемент проявляет во втором соединении (его название – феррат калия, степень окисления железа равна +6), следовательно, это соединение является окислителем, так как более высокую степень окисления железо не проявляет. Металлическое железо (степень окисления равна нулю) – восстановитель. В первом соединении железо находится в промежуточной степени окисления (+3), поэтому может отдавать или принимать электроны в зависимости от условий проведения реакции. Следовательно, это соединение может проявлять в реакциях окислительно-восстановительную двойственность.

Во втором списке восстановителем является сульфид калия, окислителем серная кислота, а сульфит натрия – вещество с окислительно-восстановительной двойственностью (самостоятельно проведите аналогичные рассуждения с точки зрения степеней окисления серы).

**Пример 4.** Определите тип каждой из данных окислительно-восстановительных реакций:



*Решение.* Для определения типа окислительно-восстановительной реакции необходимо определить в ней степени окисления всех элементов (проделайте это самостоятельно).

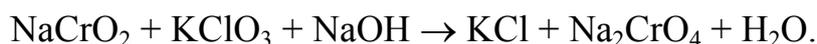
Первая и вторая реакции относятся к наиболее распространенному типу **межмолекулярного** окисления-восстановления, т. к. восстановитель и окислитель – разные вещества.

Третья реакция относится к реакциям **внутримолекулярного** окисления-восстановления: в ходе ее окисляются атомы кислорода, а восстанавливаются – хлора.

В четвертой реакции окисляется и восстанавливается один элемент – сера (в составе сульфита калия), следовательно, это реакция **диспропорционирования**.

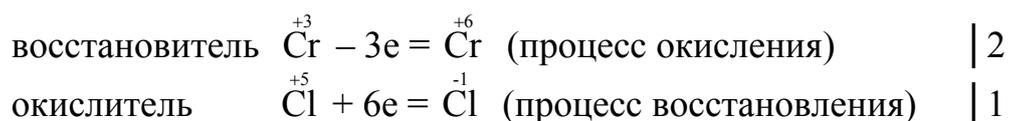
В пятой реакции окисляется и восстанавливается один и тот же элемент (сера), входящий в состав разных соединений. Такие реакции называются реакциями **конпропорционирования** или, иначе говоря, являются реакциями, противоположными диспропорционированию.

**Пример 5.** Определите стехиометрические коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции:

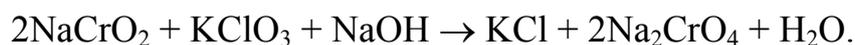


*Решение.* В данной реакции повышается степень окисления хрома (от +3 в составе  $\text{NaCrO}_2$  до +6 в составе  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ), и понижается у хлора (от +5 в составе  $\text{KClO}_3$  до –1 в составе  $\text{KCl}$ ). Следовательно хромит натрия  $\text{NaCrO}_2$  является восстановителем, а хлорат калия  $\text{KClO}_3$  – окислителем.

1) Воспользуемся методом **электронного баланса** для определения стехиометрических коэффициентов:



Множители 2 и 1 – это стехиометрические коэффициенты перед формулами восстановителя и окислителя и продуктов их превращения, 2 – для хрома, 1 – для хлора:

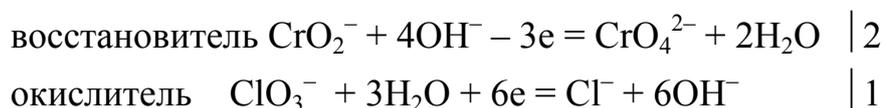


Коэффициенты перед формулами  $\text{NaOH}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  определяем в последнюю очередь по числу атомов водорода и натрия в правой и левой частях уравнения:

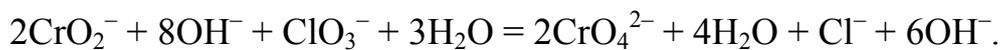


Получено уравнение ОВР, о правильности подбора стехиометрических коэффициентов в котором свидетельствует одинаковое число атомов кислорода (9) в левой и правой частях уравнения.

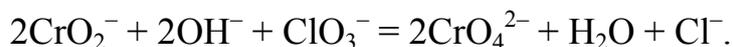
2) Воспользуемся методом **полуреакций** для определения стехиометрических коэффициентов. Запишем уравнения полуреакций отдельно для процессов окисления и восстановления с учетом того, что данная окислительно-восстановительная реакция протекает в щелочной среде. При составлении полуреакций указываются реально существующие в растворах частицы – ионы (если вещество, в состав которого входит элемент-окислитель или восстановитель, растворимо; в данном примере  $\text{ClO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CrO}_2^-$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) или молекулы (если вещество нерастворимо или плохо диссоциирует; в данном примере  $\text{H}_2\text{O}$ ); для щелочной среды в полуреакциях записываются  $\text{OH}^-$ -ионы в той стороне уравнения, в которой недостаточно атомов кислорода, а в противоположной стороне записывается в два раза меньшее число молекул  $\text{H}_2\text{O}$ :



Суммарное ионно-молекулярное уравнение с учетом коэффициентов (множителей 2 и 1):



Сокращаем частицы одного вида в обеих частях уравнения:

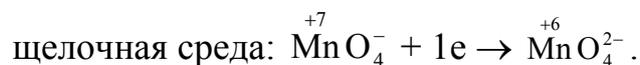
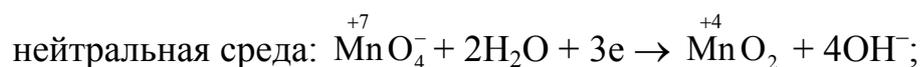
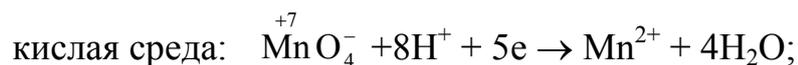


Записываем уравнение в молекулярном виде:



**Пример 6.** Определите эквивалентную массу перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  в окислительно-восстановительных реакциях с его участием, протекающих в кислой, нейтральной и щелочной средах.

*Решение.* В составе перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  окислителем является марганец в степени окисления +7; в кислой среде он восстанавливается до степени окисления +2, в нейтральной – до степени окисления +4, а в щелочной – до степени окисления +6. Число принимаемых электронов равно 5, 3 и 1, соответственно:



Молекулярная масса перманганата калия равна 158. При ее делении на число принимаемых электронов получаем  $M_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4)$  как окислителя в различных средах:  $158/5 = 31,6$  (кислая среда),  $158/3 = 52,7$  (нейтральная среда) и  $158/1 = 158$  (щелочная среда).

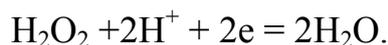
**Пример 7.** Определите эквивалентную массу серной кислоты в реакциях:

- 1)  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб}) = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ ,
- 2)  $2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) = \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- 3)  $8\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) = 4\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

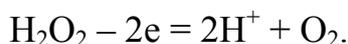
*Решение.* В первой и второй реакциях одна молекула серной кислоты восстанавливается двумя электронами, а в третьей на ее восстановление затрачивается восемь электронов (проверьте по изменению степеней окисления восстанавливаемых элементов). При делении молекулярной массы серной кислоты (98) на число электронов получаем 49,0; 49,0 и 12,3.

**Пример 8.** Приведите примеры реакций, в которых пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  является окислителем и восстановителем. Определите стехиометрические коэффициенты методом полуреакций.

*Решение.* Определяем степени окисления элементов в пероксиде водорода:  $\overset{+1}{\text{H}}_2\overset{-1}{\text{O}}_2$ . Значение степени окисления кислорода  $-1$  является промежуточным между значениями  $0$  (в молекулярном кислороде  $\text{O}_2$ ) и  $-2$  (в оксидах). Поэтому в ОВР пероксид водорода проявляет двойственный характер. При принятии электронов молекулой  $\text{H}_2\text{O}_2$  степень окисления кислорода становится равной  $-2$  и процесс описывается полуреакцией



При отдаче электронов степень окисления кислорода становится равной нулю (выделяется газообразный кислород), и процесс описывается полуреакцией



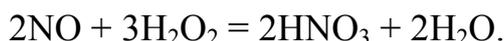
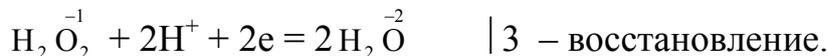
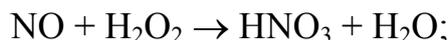
Окислительно-восстановительная двойственность пероксида водорода приводит к тому, что он легко диспропорционирует по реакции



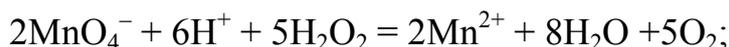
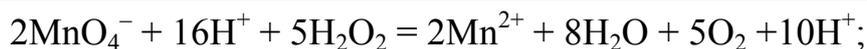
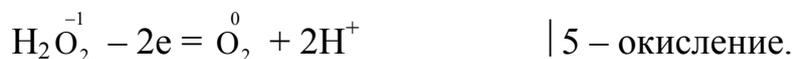
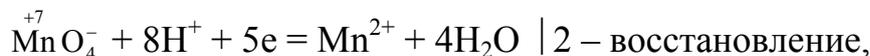
Катализаторами реакции диспропорционирования являются соли тяжелых металлов, некоторые оксиды (например,  $\text{MnO}_2$ ).

Приведем примеры реакций, в которых  $\text{H}_2\text{O}_2$  выступает в роли окислителя и восстановителя.

1)  $\text{H}_2\text{O}_2$  – окислитель:



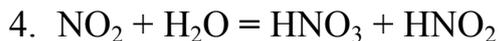
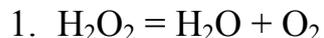
2)  $\text{H}_2\text{O}_2$  – восстановитель:



### ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Найдите окислитель, восстановитель и вещество с окислительно-восстановительной двойственностью среди веществ: Fe,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ , NaH;  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ;  $\text{K}_2\text{Se}$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ; KCl,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{KClO}_4$ ; KI,  $\text{I}_2$ ,  $\text{H}_5\text{IO}_6$ ; Mn,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ;  $\text{Na}_3\text{N}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ; Sn,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ . Приведите названия веществ.

2. Определите стехиометрические коэффициенты методом электронного баланса в реакциях:



3. Определите стехиометрические коэффициенты методом полуреакций в реакциях:

1.  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}$
2.  $\text{AsH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{Cd} + \text{HNO}_3 = \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
4.  $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HIO}_3$
5.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{SnO}_2 + \text{KOH} = \text{Bi} + \text{K}_2\text{SnO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{Cl}_2 + \text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{NaHSO}_4$
7.  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaClO} + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
8.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
9.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
10.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}_2 = \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
11.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
12.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
13.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 = \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
14.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaCrO}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
15.  $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
16.  $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
17.  $\text{MnSO}_4 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
18.  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_3\text{SbO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$

4. В реакциях вычислите эквивалентные массы окислителя и восстановителя, определите тип ОВР:

1.  $\text{Cl}_2 + \text{NaOH} = \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{CuS} + \text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4.  $\text{FeCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} = \text{FeCl}_3 + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
5.  $\text{FeS} + \text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
7.  $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
8.  $\text{HNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
9.  $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
10.  $\text{MoS}_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
11.  $\text{NaI} + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{NO} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
12.  $\text{NO} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{NO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
13.  $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$
14.  $\text{SnSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
15.  $\text{Zn} + \text{HNO}_3 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
16.  $\text{S} + \text{KOH} = \text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

## Раздел II

# СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

### Глава 4

## СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

По теме «Строение атома, периодический закон и Периодическая система Д.И. Менделеева» необходимо знать и уметь следующее:

1. Знать названия, обозначения, заряд и относительную массу элементарных частиц, входящих в состав атома и атомного ядра.

2. Объяснять, чем отличаются изотопы одного и того же химического элемента, уметь записывать символы изотопов, уметь вычислять среднюю атомную массу химического элемента по его изотопному составу.

3. Понимать теоретические основы (принцип квантования, корпускулярно-волновая двойственность, принцип неопределенности) и знать экспериментальные факты, на которых основана современная модель строения атома.

4. Уметь объяснять понятие «атомная орбиталь» и знать наглядные формы ее представления, изображать формы граничной поверхности s-, p- и d-орбиталей.

5. Знать квантовые числа: названия, обозначения, физический смысл, значения, взаимосвязь.

6. Знать закономерности формирования электронных оболочек многоэлектронных атомов: принцип наименьшей энергии, правило Клечковского, принцип Паули, правила Хунда.

7. Уметь записывать электронную формулу атома по атомному номеру элемента и указывать в атоме валентные электроны; для валентных электронов уметь записывать графическую формулу.

8. Определять значения квантовых чисел для любого электрона в электронной оболочке атома.

9. Знать формулировку периодического закона, структуру двух основных форм Периодической системы (8- и 18-клеточной), признак разделения элементов на семейства s-, p-, d- и f-элементов.

10. Объяснять физический смысл атомного номера, периода и группы, знать отличия побочной подгруппы от главной в 8-клеточной форме Периодической системы.

11. Объяснять по электронному строению атома и месту элемента в Периодической системе химические свойства элемента, а также состав и свойства его оксидов и гидроксидов.

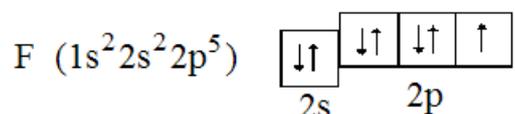
12. Знать и объяснять закономерности изменения в периодах и группах характеристик атомов (радиус, ионизационный потенциал, электроотрицательность) и свойств элементов и простых веществ (металлические и неметаллические и окислительно-восстановительные свойства).

13. Объяснять закономерности изменения в периодах и в группах состава и свойств оксидов и гидроксидов.

### ПРИМЕРЫ ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАДАНИЙ

**Пример 1.** Напишите электронную формулу фтора. Состояние внешних электронов выразите электронно-графической схемой. Определите число неспаренных электронов в атоме этого элемента.

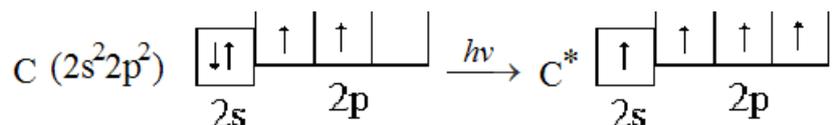
*Решение.* Атомный номер фтора равен девяти, следовательно в его атоме имеется девять электронов. В соответствии с **принципом наименьшей энергии** и учитывая следствия **принципа Паули**, записываем электронную формулу фтора:  $1s^2 2s^2 2p^5$ . Второй энергетический уровень в атоме фтора – внешний. Для внешних электронов составляем электронно-графическую схему:



Из схемы следует, что в атоме фтора имеется один неспаренный электрон, т. е. атом фтора может проявлять только одну валентность, равную единице. Переход атома фтора в возбужденное валентное состояние невозможен, так как на внешнем энергетическом уровне (втором) нет свободных орбиталей. При распаривании электронных пар неспаренные электроны не могут перейти на третий энергетический уровень (имеются в виду реальные химические процессы; формально электроны в атоме могут занимать положения на любых энергетических уровнях, все зависит от приложенной энергии).

**Пример 2.** Составьте электронно-графические схемы возможных состояний валентных электронов атома углерода. Определите суммарный спин для нормального и возбужденного состояния атома.

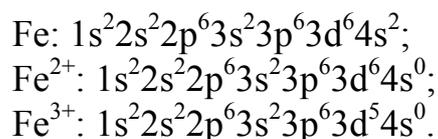
*Решение.* Электронная формула атома углерода  $1s^2 2s^2 2p^2$ , состояние валентных электронов  $2s^2 2p^2$ . Подуровень  $2p$  не завершен, так как число электронов на нем меньше шести. Схемы распределения электронов на валентном уровне в основном и возбужденном состояниях атома углерода:



Максимальное (по абсолютной величине) значение спина (2) соответствует возбужденному состоянию, основному состоянию соответствует суммарный спин, равный единице.

**Пример 3.** Напишите электронные формулы атома железа и ионов железа (+2) и железа (+3).

*Решение.* В атоме железа 3d-подуровень заполняется электронами после 4s-подуровня, но при ионизации атома вначале отрываются от атома 4s-электроны. Поэтому электронные формулы таковы:



**Пример 4.** Напишите сокращенные электронные формулы калия и рутения.

*Решение.* В сокращенном виде часть электронной формулы, соответствующая устойчивой электронной оболочке атома предшествующего благородного газа, заменяется символом этого элемента в квадратных скобках, а остальная часть формулы записывается в обычном виде. В результате электронная формула становится краткой, но ее информативность от этого не уменьшается: калий:  $[\text{Ar}]4s^1$ ; рутений:  $[\text{Kr}]4d^6 5s^2$ .

**Пример 5.** Определите, к каким семействам химических элементов относятся стронций ( $Z = 38$ ), свинец ( $Z = 82$ ), цирконий ( $Z = 40$ ) и самарий ( $Z = 62$ ).

*Решение.* Химические элементы подразделяются на четыре семейства.

1. *s*-Элементы. В атомах этих элементов происходит заполнение электронами *s*-подуровня внешнего (последнего) энергетического уровня.

2. *p*-Элементы. Заполняется электронами *p*-подуровень внешнего энергетического уровня.

3. *d*-Элементы. Заполняется электронами *d*-подуровень предвнешнего энергетического уровня.

4. *f*-Элементы. Заполняется электронами *f*-подуровень второго снаружи энергетического уровня.

Записываем сокращенные электронные формулы данных элементов:



Из формул видно, к какому семейству относится каждый элемент.

**Пример 6.** Определите число валентных электронов в атомах алюминия и ванадия.

*Решение.* Валентными называются те электроны, которые обеспечивают химическую связь данного элемента с другими элементами в соединениях.

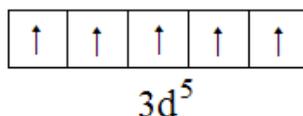
Валентные электроны определяются по принадлежности элементов к определенному семейству. В частности, у *s*-элементов валентными являются электроны внешнего *s*-подуровня, у *p*-элементов – внешних подуровней *s* и *p*, а у *d*-элементов валентные электроны находятся на внешнем *s*-подуровне и предвнешнем *d*-подуровне.

1) Электронная формула алюминия ( $Z = 13$ ):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ , или в сокращенном виде  $[\text{Ne}]3s^2 3p^1$ . Алюминий принадлежит семейству *p*-элементов, следовательно в его атоме три валентных электрона.

2) Электронная формула ванадия ( $Z = 23$ ):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ , или в сокращенном виде  $[\text{Ar}]3d^3 4s^2$ . Ванадий принадлежит семейству *d*-элементов, следовательно в его атоме пять валентных электронов.

**Пример 7.** Охарактеризуйте все неспаренные электроны в атоме марганца (в основном состоянии) квантовыми числами.

*Решение.* Электронная формула атома марганца ( $Z = 25$ )  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$  или в сокращенном виде  $[\text{Ar}]3d^5 4s^2$ . Из электронной формулы видно, что незавершенным является *3d*-подуровень, максимально возможное число электронов на котором равно 10, все остальные подуровни завершены полностью, поэтому, согласно правилу Хунда, электроны на них спарены. Следовательно, все неспаренные электроны находятся на *3d*-подуровне. Изобразим электронно-графическую формулу для этого подуровня:



Состояние электронов в атомах характеризуется четырьмя квантовыми числами: главным, орбитальным, магнитным и спиновым. Для пяти неспаренных электронов атома марганца их значения следующие.

Квантовое число	Значение				
Главное, $n$	3	3	3	3	3
Орбитальное, $l$	2	2	2	2	2
Магнитное, $m_l$	2	1	0	-1	-2
Спиновое, $m_s$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

Из таблицы видно, что **главное квантовое число**  $n$  (характеризует общую энергию электрона в поле ядра) для всех электронов одинаково и равно 3, так как все 5 электронов находятся на третьем энергетическом уровне. **Орбитальное квантовое число**  $l$  (характеризует энергию электрона на конкретном подуровне; число  $l$  можно определить из соответствия: для s-подуровня  $l = 0$ , для p-подуровня  $l = 1$ , для d-подуровня  $l = 2$  и для f-подуровня  $l = 3$ ) также одинаково для всех электронов, поскольку все они находятся на одном подуровне. **Магнитное квантовое число**  $m_l$  характеризует проекцию механического и магнитного моментов электрона на оси координат, т. е. взаимное расположение орбиталей одного подуровня в пространстве принимает. Оно принимает значения от  $+l$  до  $-l$ , поэтому для всех пяти электронов различно, так как они находятся на разных орбиталях 3d-подуровня, имеющих в пространстве различное взаимное расположение. **Спиновое квантовое число**  $m_s$  характеризует проекцию собственного механического момента частицы (очень грубое наглядное представление – вращение электрона вокруг своей оси). Оно принимает два значения:  $\pm 1/2$ . Для рассматриваемых электронов в атоме марганца оно имеет одинаковые значения, так как электроны неспарены и, следовательно, имеют одинаковое направление собственного механического момента.

**Пример 8.** Скорость движения электрона равна  $2 \cdot 10^8$  м/с. Рассчитайте длину волны электрона.

*Решение.* Взаимосвязь между скоростью движения электрона и его длиной волны  $\lambda$  (корпускулярно-волновой дуализм) выражается **уравнением Де Бройля**:

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

где  $h$  – постоянная Планка, равная  $6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с;  $m$  – масса электрона, равная  $9,11 \cdot 10^{-31}$  кг;  $v$  – его скорость. Следовательно, длина волны электрона:

$$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 2 \cdot 10^8} = 3,6 \cdot 10^{-12} \text{ м.}$$

**Пример 9.** Потенциал ионизации атома натрия равен 5,14 эВ/атом, углерода 11,26 эВ/атом. Чему равна энергия ионизации этих атомов?

*Решение.* Для перехода от потенциала ионизации к энергии ионизации (Дж/моль) необходимо его соответствующее значение умножить на постоянную Авогадро  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> и элементарный заряд  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл:

$$1) E_i(\text{Na}) = 5,14 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 4,95 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль};$$

$$E_i(\text{Na}) = 495 \text{ кДж/моль.}$$

$$2) E_i(\text{C}) = 11,26 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 1,085 \cdot 10^6 \text{ Дж/моль};$$

$$E_i(\text{C}) = 1085 \text{ кДж/моль}.$$

**Пример 10.** Используя значения относительной электроотрицательности элементов, установите правильное написание формул соединений *p*-элементов пятой группы с водородом.

*Решение.* Запишем табличные значения электроотрицательности элементов (по Полингу): водород 2,1; азот 3,0; фосфор 2,1; мышьяк 2,0; сурьма 1,9; висмут 1,9. В формулах бинарных соединений символ менее электроотрицательного элемента записывается первым, а более электроотрицательного – вторым. Следовательно, правильная запись формулы аммиака  $\text{H}_3\text{N}$ , но химики пользуются исторически сложившейся формулой  $\text{NH}_3$ . Формулы соединений мышьяка, сурьмы и висмута с водородом:  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{BiH}_3$ . Фосфор имеет такую же электроотрицательность, что и водород, поэтому формулу соединения этих элементов можно записывать как  $\text{PH}_3$ , так и  $\text{H}_3\text{P}$ , но обычно пользуются первой записью.

**Пример 11.** Руководствуясь положением элементов в Периодической системе, напишите формулы соединений алюминия с водородом, кислородом, азотом, углеродом, серой и фтором.

*Решение.* Формулы соединений составляются по валентностям элементов, а высшая валентность элемента, стоящего в химической формуле на первом месте, как правило совпадает с номером группы, в которой он расположен в Периодической системе. Валентность элемента, стоящего в химической формуле бинарного соединения на втором месте, равна разности: (8 – № группы).

Алюминий трехвалентен, а валентность водорода, кислорода, азота, углерода, серы и фтора в соединениях с металлами равна, соответственно, единице, двум, трем, четырем, двум и единице. В формулах бинарных соединений произведение числа атомов на валентность одного элемента должно быть равно такому же произведению другого элемента. Исходя из этого, составляем формулы требуемых соединений:  $\text{AlH}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ .

**Пример 12.** Руководствуясь положением элементов в Периодической системе, напишите формулы высших оксидов хрома, марганца и олова, кислот, соответствующих этим оксидам, а также примеры солей этих кислот.

*Решение.* Хром расположен в шестой группе Периодической системы, марганец в седьмой, а олово в четвертой. Номер группы указывает их максимальную валентность, следовательно требуемые формулы таковы:

Элементы:	Cr	Mn	Sn
Оксиды:	CrO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	SnO <sub>2</sub>
Кислоты:	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	HMnO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub>
Соли:	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub>

**Пример 13.** Руководствуясь положением элементов в Периодической системе, охарактеризуйте изменение кислотно-основных свойств соединений в рядах: 1) Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SO<sub>3</sub>; 2) Ba(OH)<sub>2</sub>–Ca(OH)<sub>2</sub>–Be(OH)<sub>2</sub>.

*Решение.* Элементы, образующие приведенные ряды соединений (оксидов и гидроксидов), расположены в Периодической системе по разному принципу: оксиды первого ряда образованы элементами 3-го периода и расположены в порядке увеличения заряда ядра; гидроксиды второго ряда образованы элементами главной подгруппы II-й группы и расположены в порядке уменьшения заряда ядра атома соответствующего элемента.

В периодах с увеличением заряда ядра атомов наблюдается изменение свойств одготипных соединений (в данном случае оксидов) от основных через амфотерные к кислотным. Поэтому в первом ряду соединений оксид натрия Na<sub>2</sub>O является основным оксидом, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – амфотерным и SO<sub>3</sub> – кислотным.

В главных подгруппах металлические свойства элементов с увеличением заряда ядра усиливаются, следовательно, усиливается основной характер их соединений. Во втором ряду соединений (гидроксидов) заряд ядра металла уменьшается, следовательно основные свойства гидроксидов снижаются, поэтому гидроксид бериллия Be(OH)<sub>2</sub> будет наиболее слабым основанием в этом ряду. Более того, известно, что это соединение проявляет кислотно-основную двойственность, то есть является амфотерным.

**Пример 14.** Приведите общую характеристику элемента с атомным номером 33.

*Решение.* Атом данного элемента имеет 33 электрона, которые заселяют энергетические уровни согласно электронной формуле  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$ . Следовательно, этот элемент принадлежит к семейству *p*-элементов. Внешним энергетическим уровнем в атоме является четвертый уровень, следовательно элемент находится в четвертом периоде Периодической системы. В атоме пять валентных электронов ( $4s^2 4p^3$ ), следовательно элемент находится в пятой группе, в главной подгруппе Периодической системы. Этот мышьяк As. Он проявляет преимущественно неметаллические свойства, хотя известна металлическая модификация. Характерные степени окисления: +5, +3, –3. Примеры формул соответствующих соединений: As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, AsF<sub>5</sub>, AsH<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>As.

Оксид  $\text{As}_2\text{O}_5$  – кислотный, ему соответствуют кислоты:  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  (ортомышьяковая) и  $\text{HAsO}_3$  (метамышьяковая). Возможны соединения в степени окисления +3:  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{HAsO}_2$ .

### ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Изобразите возможные ориентации p- и d-орбиталей в пространстве.
2. Какие квантовые числа определяют форму и ориентацию в пространстве электронного облака?
3. Напишите электронную формулу атомов: Br, Ge, Co, Cu, S, Y, V, Se, W, Nb, Pt, Pd, укажите семейство, к которому относится элемент, объясните его положение в Периодической системе, приведите электронно-графическое изображение валентных электронов и охарактеризуйте их квантовыми числами.
4. Напишите электронные формулы ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Sc}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ .
5. Объясните различие между валентными и невалентными, спаренными и неспаренными электронами. Могут ли валентные электроны быть спаренными?
6. Объясните, что называется атомной орбиталью и приведите различные способы представления атомных орбиталей.
7. Определите число s-, p- и d-орбиталей в атоме железа.
8. Как связано с принципом Паули определение числа электронов на энергетических уровнях и подуровнях?
9. Какие изменения в электронной оболочке атома свинца наблюдаются в ходе превращений:  $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{4+}$ ? Какое состояние ( $\text{Pb}^{2+}$  или  $\text{Pb}^{4+}$ ) является более устойчивым и почему?
10. Как изменяется электронная оболочка атома железа в ходе превращений:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ? Какое состояние ( $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$ ) более устойчиво и почему?
11. Какой физический смысл имеет атомный номер элемента и почему химические свойства элемента определяются его атомным номером в Периодической системе?
12. Сколько свободных (не занятых электронами) d-орбиталей имеется в атомах скандия, титана, ванадия?
13. Объясните, почему бром и марганец; сера и молибден; титан и кремний находятся в одной группе, но в разных подгруппах Периодической системы. Покажите примерами правомерность их нахождения в одной группе.

14. Почему в одной группе с галогенами-неметаллами находятся металлы – марганец, технеций и рений? Согласуется ли такое объединение элементов с их свойствами и строением атомов?

15. Состояние внешнего электрона атома описывается квантовыми числами:  $n = 3$ ,  $l = 0$ ,  $m_l = 0$ . Атомы какого элемента имеют такой электрон?

16. Чем определяется число энергетически вырожденных атомных орбиталей на s-, p-, d- и f-энергетических подуровнях?

17. Ионизационные потенциалы атома углерода имеют следующие значения:  $I_1 = 11,3$  эВ,  $I_2 = 24,4$  эВ,  $I_3 = 47,9$  эВ,  $I_4 = 64,0$  эВ,  $I_5 = 392,0$  эВ. Почему в ряду  $I_1 - I_2 - I_3 - I_4$  наблюдается монотонное увеличение, а при переходе от  $I_4$  к  $I_5$  резкий скачок ионизационного потенциала?

18. Как формулируется Периодический закон, как он иллюстрируется графически? Какие конкретно свойства атомов и химических элементов описываются Периодическим законом?

19. Какие свойства элементов можно оценить с помощью ионизационных потенциалов? Что можно сказать о свойствах некоторых трех химических элементов, для которых величина  $I$  равна 5,39; 9,75 и 13,6 эВ, если самый низкий потенциал ионизации равен 3,89 эВ (цезий), а самый высокий 24,58 эВ (гелий)?

20. Какое химическое свойство элемента характеризуется энергией ионизации его атома? Ответ иллюстрируйте примерами, используя справочные данные по энергиям ионизации.

21. Потенциал ионизации лития равен 5,39 эВ/атом или 520 кДж/моль, а фтора – 17,42 эВ/атом или 1680,4 кДж/моль. Объясните такую большую разницу в значениях  $I$  для лития и фтора. Приведите соотношение для перехода от эВ/атом к кДж/моль.

22. У какого из элементов пятой группы – мышьяка или висмута – сильнее выражены металлические свойства и почему?

23. Ионы  $Li^+$  и  $H^-$  имеют одинаковое число (какое?) электронов. Радиус какого иона больше?

24. Как и почему изменяются металлические и неметаллические свойства элементов с увеличением атомного номера?

25. Как изменяются основно-кислотные свойства оксидов и гидроксидов с увеличением атомного номера элементов в периодах и в группах? Ответ мотивировать и иллюстрировать примерами.

26. Как изменяются радиусы химических элементов в периодах и группах? Как отражаются изменения радиусов атомов на химических свойствах элементов?

27. Квантовые числа последнего электрона в атоме неизвестного элемента равны: 6, 4, +3,  $+1/2$ . Какой это элемент, какова его полная электронная формула и электронно-графическая формула внешних электронов?

28. Объясните, почему и как изменяется с увеличением атомного номера элементов ионизационный потенциал их атомов. Как отражается изменение ионизационных потенциалов на химических свойствах элементов?

29. Последний электрон в атоме элемента характеризуется квантовыми числами: 6, 4, 0,  $+1/2$ . Какой это элемент, какова его электронная формула и электронно-графическая формула внешних электронов?

## Глава 5

# ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ

По теме «Химическая связь. Строение молекул и кристаллов» студенты должны знать и уметь следующее:

1. Перечислять типы химической связи и указывать отличительные признаки веществ с различным типом связи; знать наиболее важные характеристики химических связей; сравнивать химические связи в однотипных молекулах по энергии, длине, валентному углу, дипольному моменту.

2. Применять метод валентных связей для объяснения образования и свойств ковалентной связи, строения молекул:

1) объяснять электронную валентность и ее отличие от стехиометрической;

2) знать механизмы образования ковалентной связи (обменный, донорно-акцепторный) и иллюстрировать их примерами;

3) определять тип гибридизации орбиталей, показывать число и направление гибридных орбиталей, угол между ними, изображать схемы молекул;

4) показывать перекрывание электронных облаков, указывать тип перекрывания и кратность связи;

5) объяснять влияние несвязывающих орбиталей на строение молекул;

6) иметь понятие о делокализованных и электронодефицитных связях.

3. Владеть основами метода молекулярных орбиталей:

1) изображать энергетические диаграммы молекулярных орбиталей двухатомных молекул и ионов, образованных элементами первого и второго периодов;

2) определять порядок связи и магнитные свойства частиц, иметь понятие об изоэлектронных молекулах и ионах.

4. Знать свойства ионной связи, уметь определять степень ионности химических связей, иметь представление о взаимной поляризации ионов, иметь понятие об энергии связей в ионных кристаллах и ее расчете по циклу Борна–Габера.

5. Объяснять природу металлической связи, иметь понятие о зонной теории.

6. Объяснять водородную связь и ее влияние на свойства веществ.

7. Знать типы межмолекулярного (ван-дер-ваальсового) взаимодействия.

8. Знать особенности взаимодействия частиц вещества в различных агрегатных состояниях; записывать уравнение состояния реального газа.

9. Знать типы химической связи между частицами в твердых веществах, отличия аморфного состояния от кристаллического; зависимость свойств твердого вещества от типа кристаллической решетки.

## ПРИМЕРЫ ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАДАНИЙ

**Пример 1.** Для ряда однотипных молекул  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2\text{Te}$  объясните изменение характеристик и свойств химической связи: 1) длины, 2) энергии, 3) валентного угла, 4) полярности, 5) вида межмолекулярных взаимодействий.

*Решение.* Длина химической связи зависит от радиусов соединяющихся атомов. С увеличением заряда ядра атомов элементов в главных подгруппах радиусы атомов увеличиваются, следовательно длина связи в приведенном ряду молекул также увеличивается. Энергия связи обратно пропорциональна ее длине, то есть в приведенном ряду молекул энергия химической связи уменьшается.

Валентный угол между связями зависит от типа гибридизации атомных орбиталей центрального атома в молекуле. Валентные электроны в атомах  $\text{O}-\text{S}-\text{Se}-\text{Te}$  находятся в состоянии  $ns^2np^4$ , поэтому при образовании соединений с водородом возможна  $sp^3$ -гибридизация АО. При этом гибридные орбитали ориентированы к вершинам тетраэдра. В атомах кислорода, серы, селена и теллура только на двух  $sp^3$ -гибридных орбиталях находятся неспаренные электроны, которые образуют с электронами атомов водорода две ковалентные связи по обменному механизму. Из теории **гибридизации** следует, что из-за большей способности к  $sp^3$ -гибридизации атомов элементов малых периодов валентный угол будет наибольшим в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  и должен быть близок к тетраэдрическому ( $109,5^\circ$ ), далее в приведенном ряду молекул валентный угол должен уменьшаться. Экспериментальные исследования молекул согласуются с изложенными выше выводами; валентный угол в ряду данных молекул действительно уменьшается:  $104,5^\circ$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $92,3^\circ$  ( $\text{H}_2\text{S}$ ),  $91^\circ$  ( $\text{H}_2\text{Se}$ ),  $90^\circ$  ( $\text{H}_2\text{Te}$ ).

Для объяснения полярности связей в однотипных молекулах (как в приведенном примере) важно знать лишь общие закономерности изменения электроотрицательности в периодах и группах Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. Так, в ряду  $\text{O}-\text{S}-\text{Se}-\text{Te}$  относительная **электроотрицательность**  $\chi$  уменьшается: 3,5(O); 2,6(S); 2,4(Se); 2,1(Te). Второй элемент во всех молекулах один и тот же – водород, электроотрицательность которого  $\chi = 2,1$ . Следова-

тельно, наиболее полярной будет связь в молекуле, состоящей из атомов с наибольшей разницей электроотрицательностей –  $\text{H}_2\text{O}$ , далее по ряду полярность связей понижается, и в молекуле  $\text{H}_2\text{Te}$  химические связи практически неполярны.

Во всех веществах молекулярного строения между молекулами, кроме отталкивания, существует притяжение, которое называется **силами Ван-дер-Ваальса**. Его энергия зависит от полярности молекул. По мере уменьшения полярности молекул снижается и энергия межмолекулярного взаимодействия. По мере уменьшения энергии эти взаимодействия (силы) можно расположить в ряд: **ориентационное** (диполь-дипольное, ион-дипольное), **индукционное** (ион – неполярная молекула или диполь – неполярная молекула) и **дисперсионное** (между неполярными молекулами).

Кроме того, для молекул, содержащих атомы водорода, возможны межмолекулярные **водородные связи**, если второй атом – атом фтора, кислорода или азота. В приведенном примере между молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  образуются водородные связи, поэтому вода имеет аномально высокие температуры плавления и кипения по сравнению с однотипными соединениями  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$ . Для молекул  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{Se}$  наиболее вероятно ориентационное взаимодействие, для  $\text{H}_2\text{Te}$  – дисперсионное.

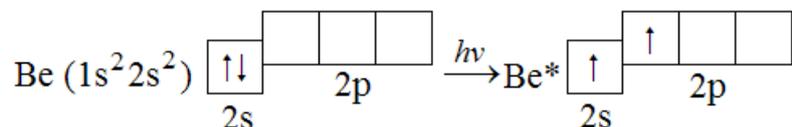
**Пример 2.** Для рядов молекул  $\text{H}_2\text{--O}_2\text{--N}_2$  (первый ряд);  $\text{Cl}_2\text{--Br}_2\text{--I}_2$  (второй ряд);  $\text{HF--BeF}_2\text{--BF}_3\text{--CF}_4$  (третий ряд), используя метод валентных связей (метод ВС) укажите: 1) молекулы с кратностью связи 2 и более, 2) тип гибридизации АО центрального атома и форму нелинейных молекул, 3) ряд, в котором все молекулы линейны, 4) число несвязывающих электронных пар в молекулах ряда 3.

*Решение.* **Кратность связи** в методе ВС определяется числом общих электронных пар между атомами в молекуле. Рассмотрим состояние валентных электронов атомов: водорода –  $1s^1$ ; кислорода –  $2s^22p^4$ ; азота –  $2s^22p^3$ ; хлора –  $2s^22p^5$ . При образовании молекулы  $\text{H}_2$  объединяются по одному неспаренному электрону от каждого атома; в результате образуется одна **общая электронная пара**, следовательно кратность связи равна единице (одинарная связь  $\text{H}:\text{H}$  или  $\text{H--H}$ ). При образовании молекулы  $\text{O}_2$  объединяются по два неспаренных электрона от каждого атома, следовательно образуется две общие электронные пары и кратность связи равна двум (двойная связь  $:\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}:$  или  $\text{O}=\text{O}$ ). Молекула  $\text{N}_2$  содержит три общие электронные пары, следовательно кратность связи в ней равна трем (тройная связь  $:\text{N}:::\text{N}:$  или  $\text{N}\equiv\text{N}$ ). Все остальные приведенные молекулы содержат по одной общей электронной паре между связанными атомами. Все двухатомные молекулы линейны в рядах 1 и 2.

Нелинейными молекулами являются те, в состав которых входит более двух атомов (ряд 3).

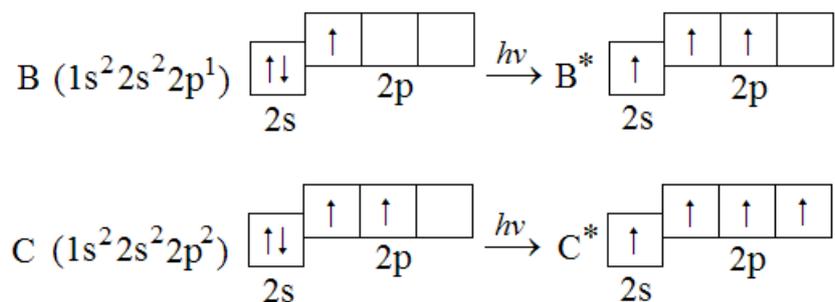
Для объяснения формы молекул в методе ВС необходимо определить **тип гибридизации** АО центрального атома.

При переходе атома Ве из основного состояния в возбужденное электрон с 2s- АО перемещается на незанятую 2p-АО:



В возбужденном состоянии атом бериллия имеет два неспаренных электрона, с которыми атомы фтора образуют две связи по обменному механизму. Гибридизации подвергаются АО валентного уровня центрального атома (то есть атома Ве), имеющие электроны. У атома бериллия это одна s-АО и одна p-АО, поэтому тип гибридизации – sp. Этому типу гибридизации соответствует **валентный угол**  $180^\circ$ , вследствие чего молекула ВеF<sub>2</sub> линейна.

Аналогично можно объяснить типы гибридизации АО и формы молекул BF<sub>3</sub> и CF<sub>4</sub>. Атомы бора и углерода находятся в возбужденном состоянии:



Согласно этим схемам, в возбужденном состоянии атом бора имеет три неспаренных электрона, атом углерода – четыре. Эти электроны образуют с неспаренными электронами атомов фтора общие (связывающие) пары. Типы гибридизации АО: В – sp<sup>2</sup>, С – sp<sup>3</sup>. Этим типам соответствуют валентные углы  $120^\circ$  и  $109^\circ 28'$ , формы молекул: BF<sub>3</sub> – плоская треугольная, CF<sub>4</sub> – тетраэдрическая.

Несвязывающие электронные пары в молекулах этого ряда имеются только у атомов фтора, центральные атомы их не имеют (это видно из схем электронного строения валентных уровней атомов в возбужденном состоянии). Поэтому формы молекул будут правильными с неискаженными валентными углами.

**Пример 3.** Экспериментально установлено, что молекула диоксида углерода  $\text{CO}_2$  неполярна, а молекула воды  $\text{H}_2\text{O}$  – полярна. Объясните геометрическое строение молекул с позиций метода валентных связей.

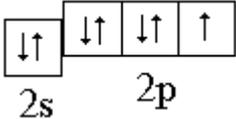
*Решение.* 1) Химические связи между атомами углерода и кислорода в диоксиде углерода полярны, так как эти элементы имеют различную электроотрицательность: 2,5 (C) и 3,5 (O). Неподеленных электронных пар на валентном уровне у атома углерода нет ( $:\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}:$ ), поэтому молекула имеет линейную форму, валентный угол равен  $180^\circ$ . **Дипольные моменты** отдельных связей направлены в противоположные стороны, поэтому суммарный дипольный момент равен нулю, то есть в целом молекула  $\text{CO}_2$  неполярна, хотя отдельные связи полярны.

2) Связи Н–О в молекуле воды также полярны, так как эти элементы отличаются своей электроотрицательностью: 2,1 (H) и 3,5 (O). Но центральный атом (атом кислорода), в отличие от предыдущего примера, имеет на валентном уровне две неподеленные электронные пары, поэтому молекула имеет угловую форму (угол Н–О–Н равен  $104,5^\circ$ ). Поскольку дипольные моменты отдельных связей направлены под углом, то при их сложении по правилу параллелограмма суммарный дипольный момент не равен нулю. Поэтому молекула воды полярна.

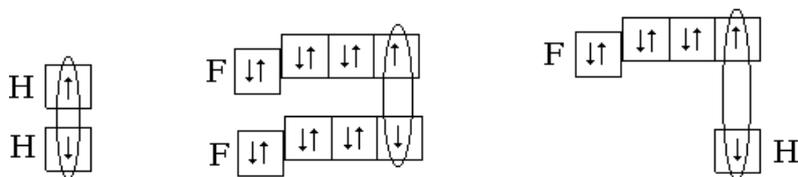
**Пример 4.** Покажите схематически образование связей в молекулах водорода, фтора и фтороводорода.

*Решение.* Записываем графические электронные формулы атомов:

– водород (H):  $1s^1$  или  – один неспаренный электрон;

– фтор (F):  $1s^2 2s^2 2p^5$  или  – один неспаренный электрон.

Для данных атомов увеличение числа неспаренных электронов невозможно, так как на внешнем (валентном) уровне нет незанятых орбиталей. Ковалентные связи в молекулах образуются по обменному механизму путем спаривания неспаренных электронов с образованием общих электронных пар. Схемы образования ковалентных связей в молекулах  $\text{H}_2$ ,  $\text{F}_2$  и  $\text{HF}$ :

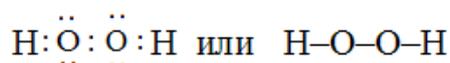


Таким образом, при образовании молекул каждый атом достраивает свою внешнюю электронную оболочку до устойчивой оболочки атома благородного газа, расположенного в этом периоде: водород – до двух-электронной оболочки гелия, а фтор – до 8-электронной оболочки неона.

**Пример 5.** Определите электронную и стехиометрическую валентность азота и кислорода в молекулярном азоте  $N_2$ , перексиде водорода  $H_2O_2$  и гидразине  $N_2H_4$ .

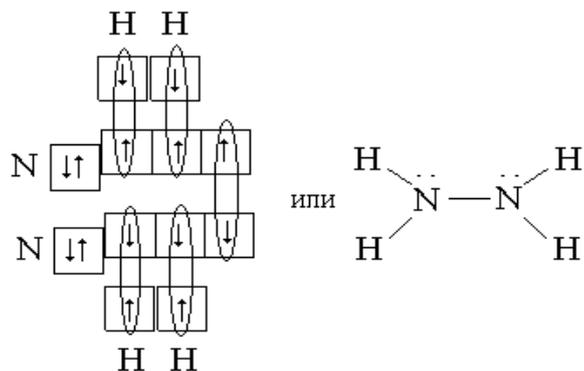
*Решение.* 1) В молекуле  $N_2$  в химической связи участвуют по три неспаренных электрона от каждого атома, связь обусловлена тремя общими электронными парами:  $:N:::N:$  или  $N \equiv N$ . Следовательно, **электронная валентность** азота равна трем. **Стехиометрическая валентность**, которая показывает, со сколькими атомами *другого* одновалентного элемента соединяется атом данного элемента, равна нулю.

2) В молекуле  $H_2O_2$  от атома кислорода в образовании связи задействованы два неспаренных электрона; один электрон участвует в связи с атомом водорода, а второй – с атомом кислорода:



Следовательно, электронная валентность кислорода равна двум, а стехиометрическая валентность – единице, так как связи атомов одного и того же элемента друг с другом в стехиометрической валентности не учитываются.

3) Схема химических связей в молекуле гидразина  $N_2H_4$  такова:

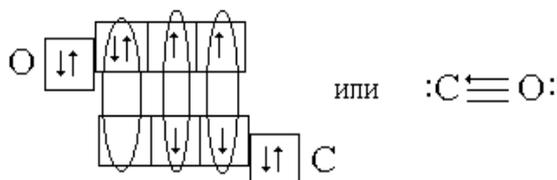


Следовательно, электронная валентность азота равна трем, а стехиометрическая валентность – двум.

**Пример 6.** Используя метод валентных связей, объясните образование молекулы оксида углерода (II), определите электронную и стехиометрическую валентность углерода в этом соединении.

*Решение.* У атомов углерода и кислорода имеется по два неспаренных электрона. Поэтому можно предположить, что между этими атомами возникает двойная связь по обменному механизму. Но оксид углеро-

да (II) представляет собой очень прочную молекулу с энергией связи большей (1075 кДж/моль), чем в молекуле азота (945 кДж/моль), в которой кратность химической связи равна трем. Поэтому химическая связь в молекуле CO также считается тройной, одна из которых образуется по **донорно-акцепторному** механизму. Схема образования тройной связи в этой молекуле такова:

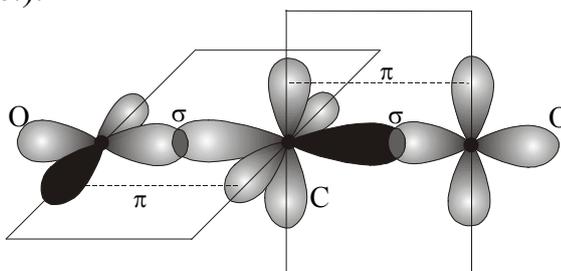


Таким образом, атом углерода в этой молекуле является акцептором за счет одной свободной 2p-орбитали, а атом кислорода является донором двух спаренных электронов. Для обозначения донорно-акцепторной связи в валентных схемах применяют стрелку, направленную от донора к акцептору. Таким образом, оксид углерода (II) представляет собой химическое соединение, в котором стехиометрическая валентность равна двум, а электронная – трем.

**Пример 7.** По экспериментальным данным молекула CO<sub>2</sub> – линейна, причем обе связи углерода с кислородом одинаковы по длине (0,116 нм) и энергии (800 кДж/моль). Как можно объяснить эти данные?

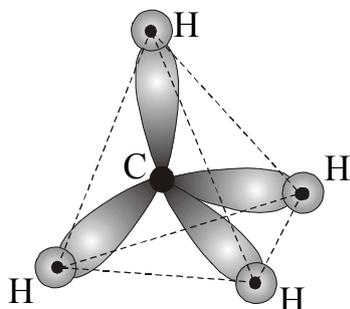
*Решение.* Атом углерода образует связи в возбужденном состоянии, при котором он имеет четыре неспаренных электрона в состоянии 2s<sup>1</sup>2p<sup>3</sup>. При образовании связей происходит sp-гибридизация орбиталей. Гибридные орбитали направлены по прямой линии в противоположные стороны от ядра атома, а оставшиеся две чистые p-орбитали располагаются перпендикулярно друг к другу и к гибридным орбиталям. Все орбитали – гибридные и негибридные – содержат по одному неспаренному электрону.

Каждый атом кислорода, имеющий два неспаренных электрона на двух взаимно перпендикулярных p-орбиталях, присоединяется к атому углерода σ-связью и π-связью: σ-связь образуется с гибридной орбиталью углерода, а π-связь образуется перекрыванием чистых p-орбиталей атомов C и O (см. рис.).



Кратность связи, равная двум, объясняет большую прочность связи, а  $sp$ -гибридизация – линейное строение молекулы.

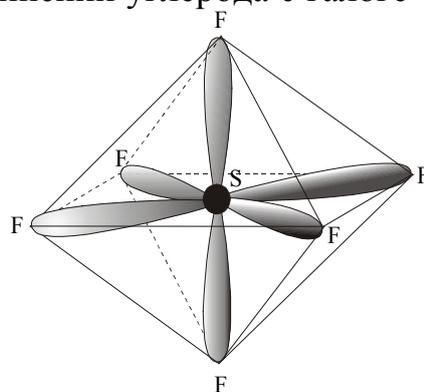
**Пример 8.** Объясните образование химических связей и форму молекул метана и гексафторида серы.



*Решение.* В молекуле метана в гибридации участвуют одна  $s$ - и три  $p$ -орбитали атома углерода ( $sp^3$ -гибридизация). При этом образуются четыре гибридные орбитали, вытянутые в направлении к вершинам тетраэдра, то есть ориентированные под углами  $109^\circ 28'$  ( $\sim 109,5^\circ$ ) друг к другу (см. рисунок). Гибридизацией этого типа объясняется строение не только молекулы метана,

но и всех предельных углеводородов, соединений углерода с галогенами, многих соединений кремния, катиона аммония  $NH_4^+$ , молекулы  $TiCl_4$  и др.

Если в гибридации участвуют одна  $s$ -, три  $p$ - и две  $d$ -орбитали ( $sp^3d^2$ -гибридизация), то возникают шесть гибридных орбиталей, направленных к вершинам октаэдра, то есть ориентированных под углами  $90^\circ$  друг к другу. Образующиеся молекулы имеют октаэдрическое строение.



Гибридизацией этого типа объясняется строение соединений серы, селена и теллура с галогенами, например  $SF_6$  и  $SeF_6$ , и многих комплексных ионов:  $[SiF_6]^{2-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  и т. п. В качестве примера на рисунке показана форма молекулы гексафторида серы  $SF_6$ .

**Пример 9.** Рассмотрите возможность образования однотипных молекул по реакциям:



*Решение.* Первая реакция в принципе невозможна, так как у углерода максимальное число валентных орбиталей равно четырем. Для образования молекулы  $H_2CF_6$  необходима  $sp^3d^2$ -гибридизация, но в атоме углерода валентные электроны находятся на втором энергетическом уровне, на котором нет  $d$ -орбиталей. Вторая реакция возможна, т. к. атом кремния имеет незанятый  $3d$ -подуровень, за счет которого валентность может быть увеличена. В этом случае происходит  $sp^3d^2$ -гибридизация атомных орбиталей кремния.

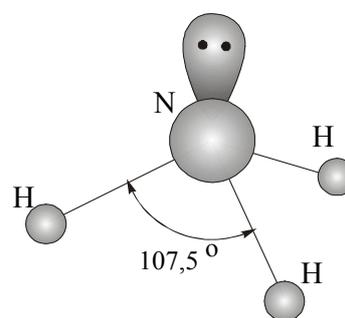
**Пример 10.** Используя метод отталкивания электронных пар валентной оболочки, объясните, почему валентный угол в молекулах эле-

ментов пятой группы с водородом уменьшается:  $\text{NH}_3 - 107,5^\circ$ ,  $\text{PH}_3 - 93,3^\circ$ ,  $\text{AsH}_3 - 91,8^\circ$ ,  $\text{SbH}_3 - 91,3^\circ$ .

*Решение.* В приведенных молекулах центральный атом имеет неподеленную электронную пару на внешнем энергетическом уровне. Влияние этих пар на форму молекул объясняется методом **отталкивания электронных пар валентной оболочки** (метод **ОЭПВО**).

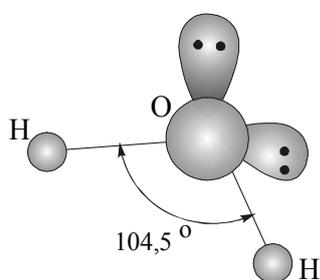
Влияние несвязывающей орбитали на валентные углы между связывающими орбиталями проявляется тем сильнее, чем дальше от ядра находятся эти орбитали, то есть чем больше главное квантовое число валентных электронов. Кроме того, это влияние тем сильнее, чем более электроотрицателен атом, связанный с центральным атомом. Две или три несвязывающие орбитали влияют на валентные углы сильнее, чем одна.

Во всех данных молекулах атомные орбитали центральных атомов подвергаются  $sp^3$ -гибридизации, но из-за наличия одной несвязывающей орбитали валентный угол меньше тетраэдрического. На рисунке приведена схема молекулы аммиака, в которой валентный угол равен  $107,5$  градусов. Уменьшение валентного угла в каждой следующей молекуле по сравнению с предыдущей объясняется тем, что при удалении атомных орбиталей от ядра (с ростом главного квантового числа) они становятся более диффузными (расплывчатыми), поэтому влияние несвязывающей орбитали на неустойчивые связывающие сказывается сильнее.



**Пример 11.** Объясните угловое строение молекулы воды и пирамидальное – катиона гидроксония.

*Решение.* В молекуле воды  $\text{H}_2\text{O}$  атом кислорода образует связи  $sp^3$ -гибридными орбиталями, на которых находятся шесть валентных электронов, поэтому две гибридные орбитали – связывающие, а две – несвязывающие. Сильное отталкивание двух несвязывающих орбиталей приводит к установлению валентного угла  $104,5^\circ$ , что меньше, чем в  $\text{CH}_4$  ( $109,5^\circ$ ), где все орбитали связывающие, и меньше, чем в  $\text{NH}_3$  ( $107,5^\circ$ ), в которой имеется лишь одна несвязывающая орбиталь. На рисунке показано строение молекулы воды.



Несвязывающие гибридные орбитали атома кислорода могут присоединять катион водорода по донорно-акцепторному механизму. При его присоединении образуется катион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , имеющий пирамидальное строение, подобное строению молекулы аммиака.

**Пример 12.** Объясните, почему валентный угол в молекуле  $\text{NF}_3$  ( $102^\circ$ ) меньше, чем в молекуле  $\text{NH}_3$  ( $107,5^\circ$ ).

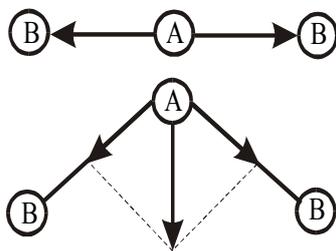
*Решение.* Данные молекулы одноподобны: в них атомные орбитали азота находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, обе молекулы пирамидальные, в обеих молекулах атом азота, кроме трех связывающих, имеет одну несвязывающую орбиталь. Но молекулы отличаются тем, что присоединенные к азоту водород и фтор имеют разную электроотрицательность: у водорода она меньше (2,1), а у фтора (4,0) она больше, чем у азота (3,0). В молекуле  $\text{NF}_3$  область повышенной электронной плотности на связях N–F смещена к атому фтора, а в молекуле  $\text{NH}_3$  область повышенной электронной плотности на связях N–H смещена, наоборот, к атому азота. Более удаленные от атома азота связывающие орбитали в молекуле  $\text{NF}_3$  занимают меньший объем в пространстве, поэтому валентный угол в этой молекуле меньше, чем в молекуле  $\text{NH}_3$ .

**Пример 13.** Объясните, почему суммарный дипольный момент одних трехатомных молекул равен нулю, а других – отличается от нуля.

*Решение.* Суммарные дипольные моменты молекул определяются как среднее геометрическое дипольных моментов отдельных связей по правилу параллелограмма.

Рассмотрим в общем виде трехатомные молекулы типа  $\text{AB}_2$ .

При линейном строении равные по величине дипольные моменты связей A–B противоположны по направлению, следовательно суммарный дипольный момент молекулы равен нулю и молекула в целом неполярна (например,  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и т. п.). В случае углового строения векторная сумма дипольных моментов двух связей A–B отличается от нуля, поэтому такая молекула обладает дипольным моментом и является полярной ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  и т. д.). На рисунке приведены в общем виде схемы соответствующих молекул.

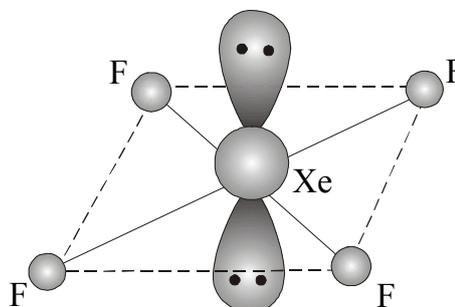


Аналогично объясняется полярность молекул типа  $\text{AB}_3$ ,  $\text{AB}_4$  и т. д.

Таким образом, можно сформулировать общее правило: если молекула имеет связи одинаковой длины и одинаковые значения валентных углов, то такая молекула в целом неполярна, несмотря на полярность отдельных связей.

**Пример 14.** Объясните, почему молекула тетрафторида ксенона  $\text{XeF}_4$  имеет квадратное строение (см. рисунок) в отличие от многих других молекул типа  $\text{AB}_4$ , имеющих тетраэдрическое строение.

*Решение.* Атом ксенона в основном состоянии ( $5s^25p^6$ ) не имеет неспаренных электронов и не способен к образованию химических связей. Но на его внешнем энергетическом уровне имеются свободные d-орбитали, на которые могут переходить электроны при возбуждении атома. Ксенон присоединяет четыре атома фтора, следовательно в возбужденном состоянии он имеет четыре неспаренных электрона: два – на p-орбиталях и два – на d-орбиталях:  $5s^25p^45d^2$ .



Все шесть орбиталей пятого энергетического уровня, «заселенные» электронами, вступают в  $sp^3d^2$ -гибридизацию, поскольку, во-первых, гибридные орбитали дают более прочные связи и, во-вторых, эта гибридизация по сравнению с другими энергетически наиболее выгодна. Гибридные орбитали направлены к вершинам октаэдра. При этом две несвязывающие орбитали устанавливаются на максимальном удалении одна от другой, то есть вверх и вниз от плоскости квадрата (аксиальные положения), а четыре связывающие орбитали, присоединяя атомы фтора по обменному механизму, образуют молекулу квадратного строения (экваториальные положения в октаэдре). Поэтому молекула имеет квадратное строение.

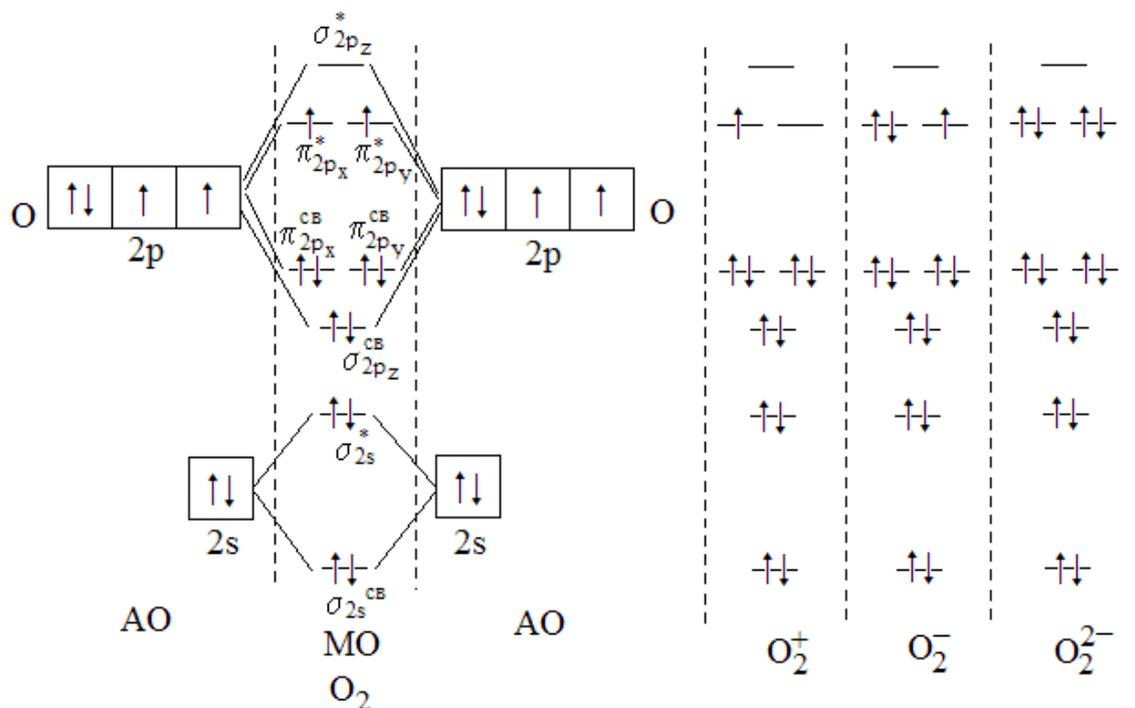
**Пример 15.** По методу молекулярных орбиталей (МО) объясните образование химической связи в молекуле кислорода, магнитные свойства молекулы и химическую связь в различных молекулярных ионах кислорода. Запишите электронную формулу молекулы кислорода.

*Решение.* Сущность метода МО выражается **энергетическими диаграммами**, на которых показывают **молекулярные орбитали**, образующиеся из атомных орбиталей. Энергетические диаграммы молекулы  $\text{O}_2$ , катиона  $\text{O}_2^+$  и анионов  $\text{O}_2^-$  и  $\text{O}_2^{2-}$  приведены на рисунке.

Из энергетической диаграммы видно, что **порядок связи** в молекуле кислорода равен 2,0. Наличие двух неспаренных электронов на разрыхляющих орбиталях  $\pi_{px}^*$  и  $\pi_{py}^*$  в молекуле  $\text{O}_2$  являются причиной парамагнетизма кислорода.

В молекулярном катионе  $\text{O}_2^+$  (катион диоксигенила) порядок связи возрастает до 2,5, в анионе  $\text{O}_2^-$  уменьшается до 1,5, а в анионе  $\text{O}_2^{2-}$  – до 1,0. Экспериментальные данные по длине и энергии связей в этих частицах согласуются с их порядком( см. табл).

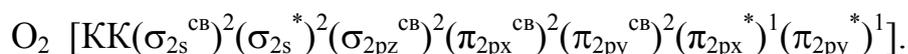
Приведенные молекулярные ионы кислорода при обычных условиях могут образовывать кристаллические соединения. Известны соединения диоксигенила, например  $O_2[PtF_6]$ .



Анион  $O_2^-$  существует в кристаллах надпероксидов ( $KO_2$ ,  $RbO_2$  и т. п.), а анион  $O_2^{2-}$  – в кристаллах пероксидов ( $Na_2O_2$ ,  $BaO_2$  и т. п.). В газообразном состоянии такие ионы образуются в верхних слоях атмосферы из молекулярного кислорода под действием излучения Солнца.

Частица	$O_2$	$O_2^+$	$O_2^-$	$O_2^{2-}$
Порядок связи	2,0	2,5	1,5	1,0
$E_{св}$ , кДж/моль	494	642	394	210
$l_{св}$ , нм	0,121	0,112	0,132	0,149

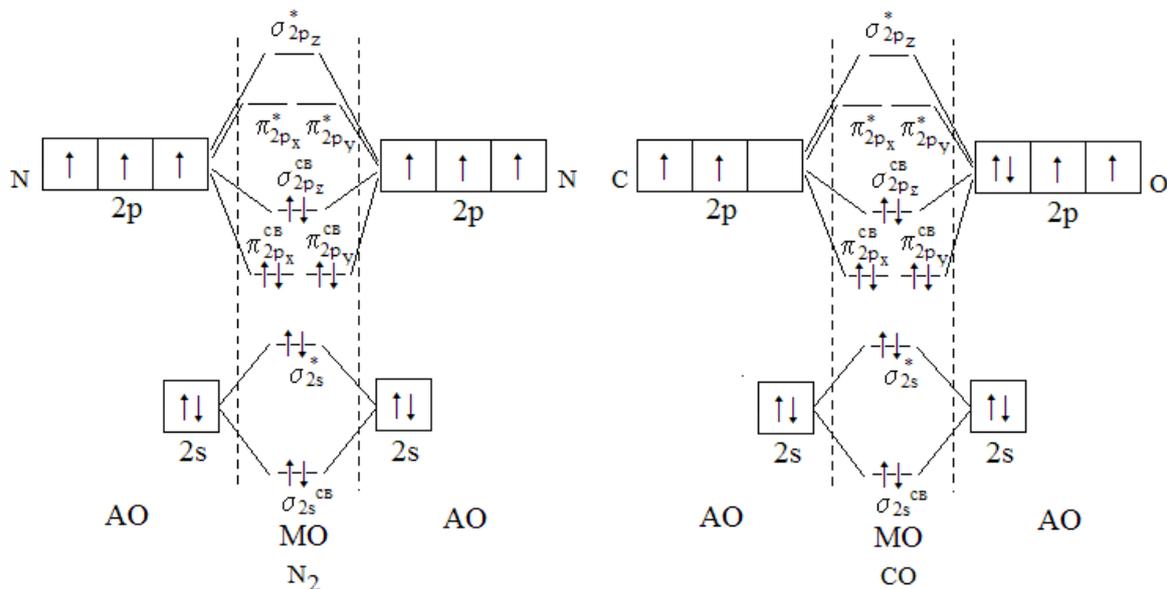
В методе молекулярных орбиталей электронное строение молекул выражают электронными формулами, в которых по аналогии с электронными формулами атомов записываются их молекулярные орбитали в порядке увеличения энергии и указывается число электронов на каждой из них. При этом молекулярные орбитали, образующиеся при взаимодействии  $1s$ -орбиталей и не влияющие на свойства связи, для краткости заменяются двумя буквами К. Для молекулы кислорода электронная формула такова:



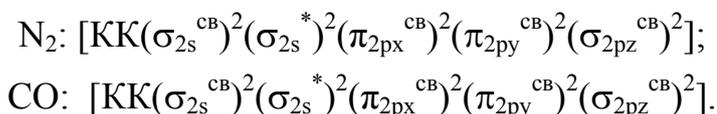
**Пример 16.** Какие частицы называются изоэлектронными?

*Решение.* **Изоэлектронными** называются частицы (молекулы, ионы), имеющие одинаковое общее число электронов.

Рассмотрим приведенные на рисунке энергетические диаграммы МО молекул азота и оксида углерода (II):



Из диаграмм видно, что они представляют набор одинаковых молекулярных орбиталей с одинаковой заселенностью их электронами. Обе молекулы диамагнитны, у них одинаковый порядок связи (3,0) и одинаковые электронные формулы:



В таблице приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что в изоэлектронных молекулах очень близки характеристики химической связи:

Молекула	N <sub>2</sub>	CO
Длина связи, нм	0,1097	0,128
Энергия связи, кДж/моль	945	1070
Энергия ионизации, кДж/моль	1503	1352

**Пример 17.** Проанализируйте, чем отличаются по своим свойствам вещества с полярными молекулами от веществ с неполярными молекулами.

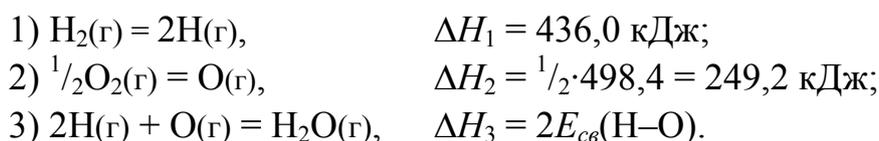
*Решение.* Полярность молекул оказывает влияние на физические и химические свойства вещества. Полярные молекулы ориентируются по отношению друг к другу разноименно заряженными концами, между

ними возникает межмолекулярное ориентационное (диполь-дипольное) взаимодействие (притяжение), поэтому вещества имеют более высокие температуры плавления и кипения.

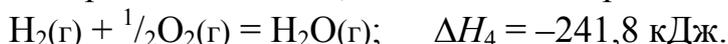
При растворении вещества, состоящего из полярных молекул, в жидкости, образованной полярными молекулами, между ними также возникает межмолекулярное ориентационное взаимодействие, которое приводит к распаду растворяющегося вещества на ионы. Поэтому жидкости, состоящие из полярных молекул, являются *ионизирующими растворителями*, то есть они способствуют электролитической диссоциации растворенных в них веществ. Ионизирующим растворителем является вода. Например, хлороводород растворяется в воде и в бензоле, но в воде происходит диссоциация молекул на ионы ( $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ), а в бензоле диссоциация на ионы не наблюдается.

**Пример 18.** Определите энергию ковалентной связи кислород–водород в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ , если энергии связей водород–водород и кислород–кислород в молекулах  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , равны 436,0 и 498,4 кДж/моль, соответственно, а энтальпия образования воды из простых веществ равна  $-241,8$  кДж/моль.

*Решение.* Процесс образования одной молекулы воды можно мысленно представить состоящим из нескольких стадий: разрыв связей в молекулах водорода и кислорода с образованием атомов и соединение образовавшихся атомов водорода и кислорода в молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , каждая из которых содержит две связи кислород–водород. Схемы и энтальпии этих гипотетических процессов таковы:



При сложении этих стадий получаем уравнение процесса образования воды из простых веществ, энтальпия которого известна:



Согласно **закону Гесса**, сумма энтальпий трех первых процессов равна энтальпии четвертого, что позволяет вычислить **энергию связи** между атомами водорода и кислорода в молекуле воды:

$$436,0 + 249,2 + 2E_{\text{св}}(\text{H}-\text{O}) = -241,8 \text{ кДж};$$

$$2E_{\text{св}}(\text{H}-\text{O}) = -927,0 \text{ кДж};$$

$$E_{\text{св}}(\text{H}-\text{O}) = -468,5 \text{ кДж/моль}.$$

**Пример 19.** Проанализируйте, чем отличаются по своим свойствам ионная химическая связь и вещества с ионной связью от ковалентных.

*Решение.* Различия между ковалентным и ионным типами связи условны. Вместе с тем ионная связь и ионные соединения по сравнению с ковалентными имеют свои особенности. В ионном соединении каждый ион притягивает к себе независимо от направления неограниченное число противоположно заряженных ионов. Лишь взаимное отталкивание противоионов ограничивает их число в окружении каждого иона, поэтому ионная связь, в отличие от ковалентной, **ненасыщаема и ненаравленна** в пространстве.

Число ближайших соседних ионов, находящихся в окружении данного иона, называется **координационным числом** иона. Оно не зависит от его заряда и химической природы, а зависит от отношения радиусов взаимодействующих ионов. Эмпирическим путем найдено, что если это отношение находится в пределах  $0,41 \div 0,73$ , то имеет место октаэдрическая координация ионов с координационным числом 6, а при отношении  $0,73 \div 1,37$  – кубическая с координационным числом 8. Примером первой является NaCl, а примером второй – CsCl.

Кристаллы ионных соединений состоят из большого числа ионов, связанных в одно целое силами электростатического притяжения, т. е. в них нет отдельных молекул. Формулы ионных соединений – это их формульные единицы. Ионные соединения при обычных условиях – твердые, но хрупкие вещества. При плавлении и растворении в воде они распадаются на ионы (электролитическая диссоциация) и проводят электрический ток, то есть являются электролитами.

Следует отметить, что в состав многих ионных соединений входят сложные ионы, в которых имеются ковалентные полярные связи. Например, в солях кислородосодержащих кислот (сульфаты, нитраты, фосфаты и т. д.) химическая связь между катионами металла и анионом кислотного остатка – ионная, а внутри аниона – ковалентная. Поэтому при растворении кислотные остатки (анионы) на более мелкие частицы не диссоциируют.

**Пример 20.** Проанализируйте, существует ли взаимосвязь между эффективным зарядом и степенью окисления атома в соединении.

*Решение.* Степень окисления (с.о.) равна числу электронов, смещенных от атома менее электроотрицательного элемента (положительная с.о.) к более электроотрицательному (отрицательная с.о.); при этом полнота смещения электронного облака не учитывается. Можно сказать иначе: степень окисления элемента – это тот заряд, который приобрел бы его атом при полном переходе электронов. Таким образом, степень окисления – это условная величина, тогда как эффективные заряды характеризуют действительное распределение электронной плотности между атомами в соединениях. Эффективный заряд всегда ниже степе-

ни окисления, причем в некоторых соединениях эти величины могут иметь противоположные знаки. Так, в молекуле фосфина  $\text{PH}_3$  степень окисления фосфора равна  $-3$ , водорода  $+1$ ; эффективные же заряды на атомах (экспериментально найденные) практически равны нулю. С другой стороны, степень окисления равна стехиометрической валентности элемента, взятой со знаками «+» или «-».

**Пример 21.** Рассчитайте эффективные заряды атомов водорода и иода, образующих ковалентную связь, если электрический момент диполя ( $\mu_{\text{эксп}}$ ) молекулы  $\text{HI}$  равен  $1,3 \cdot 10^{-30}$  Кл·м, а длина связи  $\text{H-I}$  равна  $1,61 \cdot 10^{-10}$  м.

*Решение.* Эффективный заряд атомов водорода и иода, образующих ковалентную полярную связь, можно рассчитать как долю от заряда электрона, пользуясь соотношением

$$\delta = \mu_{\text{эксп}} / \mu_{\text{ион}}$$

где  $\delta$  – эффективный заряд атома;  $\mu_{\text{ион}}$  – значение электрического момента диполя молекулы, рассчитанное, исходя из предположения, что молекула состоит из ионов, а заряды ионов равны заряду электрона;  $\mu_{\text{эксп}}$  – экспериментально определенное значение электрического момента диполя молекулы.

Рассчитываем значение электрического момента диполя  $\mu_{\text{ион}}$  для молекулы  $\text{HI}$ :

$$\mu_{\text{ион}} = q \cdot l = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 1,61 \cdot 10^{-10} = 2,6 \cdot 10^{-29} \text{ Кл·м.}$$

Таким образом, эффективные заряды атомов водорода и иода в молекуле равны:

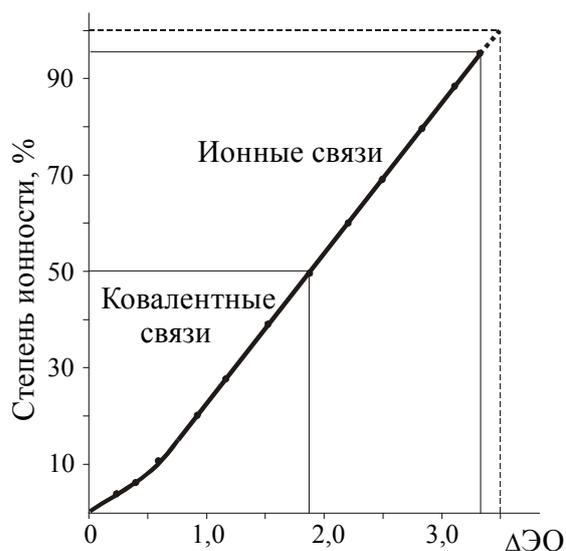
$$\mu_{\text{эксп}} / \mu_{\text{ион}} = 1,3 \cdot 10^{-30} / 2,6 \cdot 10^{-29} = 0,05;$$

$$\delta_{\text{H}} = +0,05; \quad \delta_{\text{I}} = -0,05.$$

**Пример 22.** Каким образом тип химической связи зависит от электроотрицательности взаимодействующих атомов?

*Решение.* Чем больше разность электроотрицательностей атомов, тем больше степень ионности химической связи между ними. График, отражающий эту зависимость, представлен на рисунке.

Экстраполируя прямую до 100%-й степени ионности, находим, что в этом случае разность электроотрицательностей должна быть рав-



на 3,5. Но такой разности электроотрицательностей быть не может. Например, самая большая разность электроотрицательностей имеет место в CsF:

$$\Delta\chi = 4,0 - 0,7 = 3,3.$$

Следовательно, «чистой» ионной связи не может быть. Наиболее ионными являются связи в соединениях щелочных металлов с фтором (NaF, KF, CsF), они характеризуются степенью ионности около 90 %.

**Пример 23.** Определите степень ионности и тип химической связи в оксидах магния (MgO) и азота (II) NO

*Решение.* 1) Относительная электроотрицательность магния равна 1,2; азота 3,0; кислорода 3,5. В оксиде магния разность электроотрицательностей магния и кислорода равна 2,3, чему соответствует степень ионности 73 %. В оксиде азота при разности электроотрицательностей, равной 0,5, степень ионности равна  $\approx 6$  %. В первом соединении связь ионная, во втором – ковалентная полярная.

**Пример 24.** Почему хлорид серебра практически нерастворим в воде, а хлориды натрия и калия растворимы?

*Решение.* На свойства ионных соединений оказывает влияние взаимная **поляризация ионов** – деформация электронных оболочек ионов под действием электростатического поля соседнего иона.

Катионы обычно имеют меньший радиус, чем анионы. Поэтому электронные оболочки анионов в большей степени подвержены поляризации (деформации), чем оболочки катионов. Считается, что катионы обладают поляризующим действием, а анионы – поляризуются под действием поля катионов. Чем меньше радиус и больше заряд катиона, тем выше его поляризующее действие. В ряду катионов s-, p- и d-элементов (с одинаковым зарядом и близкими размерами) наибольшим поляризующим действием обладают катионы d-элементов. При сильном эффекте поляризации степень ионности химической связи понижается, в связи с чем свойства даже одготипных соединений могут сильно различаться.

Заряды катионов серебра  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  одинаковы. Но катион  $\text{Ag}^+$  имеет во внешнем слое 18 d-электронов. Поэтому катион серебра оказывает более сильное поляризующее действие на анион хлора. Из-за этого химическая связь в хлориде серебра более ковалентна, чем в хлоридах щелочных металлов и этим объясняется плохая растворимость хлорида серебра в воде.

**Пример 25.** Почему оксид золота (III)  $\text{Au}_2\text{O}_3$  неустойчив и разлагается при 160 °C, тогда как оксиды многих других металлов ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) устойчивы до очень высоких температур?

*Решение.* Повышение температуры способствует поляризации, так как нагревание увеличивает амплитуду колебания ионов, а при колеба-

ниях ионы сближаются на близкие расстояния. При этом возрастает вероятность перехода электронов от аниона к катиону и разложения соединения на простые вещества. Чем сильнее поляризуемость аниона, тем ниже температура разложения соединения. Золото – d-элемент, поэтому его катион  $\text{Au}^{3+}$  сильно поляризует анион  $\text{O}^{2-}$  и поэтому оксид золота разлагается при низкой температуре.

**Пример 26.** Почему кислородсодержащие кислоты менее устойчивы при нагревании, чем их соли?

*Решение.* Действительно, многие кислородсодержащие кислоты разлагаются даже при комнатной температуре ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.), тогда как их соли разлагаются при значительном нагревании. Это объясняется очень сильным поляризующим действием катиона водорода. Катион  $\text{H}^+$  – это протон, т. е. частица чрезвычайно небольшого размера с очень сильным поляризующим действием. Под действием поля протона химические связи в анионах сильно деформируются, что делает их менее прочными, чем в составе солей. Поэтому кислоты легко разлагаются на воду и оксид, например:  $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .

**Пример 27.** Вычислите энергию ионных химических связей в кристалле хлорида натрия, используя цикл Борна–Габера.

*Решение.* Ионные соединения существуют не в молекулярном виде, а в виде кристаллов. Энергия кристаллической решетки – это энергия, которая выделяется при образовании одного моля кристалла из газообразных ионов, или энергия, которую необходимо затратить при разрушении кристалла на ионы.

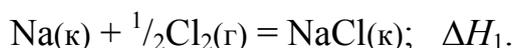
Связь в кристалле, например в хлориде натрия, можно разорвать по **гомолитическому** (1) и **гетеролитическому** (2) механизмам:



Энергия первого процесса называется энергией атомизации, а энергия второго процесса является энергией кристаллической решетки соединения. Прямое экспериментальное определение энергии кристаллической решетки является сложным, поэтому используется косвенный метод, известный под названием **цикла Борна–Габера**.

В этом методе образование одного моля кристаллического ионного соединения представляют в виде многоступенчатого гипотетического процесса, состоящего из пяти экспериментальных стадий, энергетические характеристики которых определяются экспериментально. Цикл Борна-Габера – это применение основного закона термодинамики (закона Гесса) для расчета энергии кристаллической решетки. Рассмотрим его на примере хлорида натрия.

Образование одного моля кристаллического хлорида натрия можно представить двумя путями. Первый путь – это образование из простых веществ в одну стадию:



Энтальпия этого процесса  $\Delta H_1$  представляет собой энтальпию образования хлорида натрия, она равна  $-411,7$  кДж/моль.

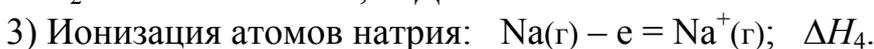
Второй (гипотетический) путь – это цикл Борна-Габера, состоящий из нескольких стадий:



Энтальпия этого процесса (справочная величина) равна  $107,8$  кДж/моль.



Энтальпия этого процесса равна половине энергии связи в молекуле хлора  $\text{Cl}_2$  и составляет  $121,1$  кДж/моль.

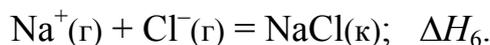


Энтальпия этого процесса равна энергии ионизации натрия и по справочным данным составляет  $495,8$  кДж/моль.



Энтальпия этого процесса равна энергии сродства хлора к электрону и составляет  $-541,4$  кДж/моль.

5) Взаимодействие газообразных ионов натрия и хлора с одновременной конденсацией образующегося хлорида натрия:



Энтальпия этого процесса равен энергии кристаллической решетки, которую необходимо вычислить

На основании закона Гесса можно записать:

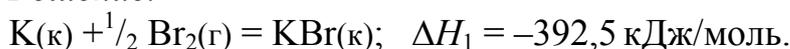
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6.$$

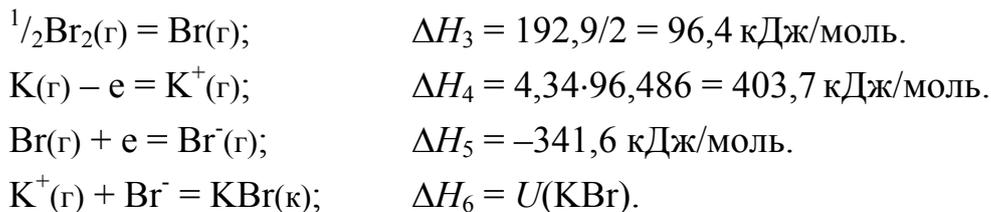
Отсюда можно выразить и вычислить  $\Delta H_6$ :

$$\Delta H_6 = U(\text{NaCl}) = 785,0 \text{ кДж/моль.}$$

**Пример 28.** Используя цикл Борна-Габера, вычислите энергию кристаллической решетки бромида калия, если энтальпия образования этого соединения равна  $-392,5$  кДж/моль, энтальпия атомизации калия равна  $88,9$  кДж/моль, потенциал ионизации калия равен  $4,34$  эВ/атом, энергия связи в молекуле брома равна  $192,8$  кДж/моль, а сродство атомарного брома к электрону составляет  $-341,6$  кДж/моль.

*Решение.*





$$-392,5 = 88,9 + 96,4 + 403,7 - 341,6 + U(\text{KBr}).$$

$$U(\text{KBr}) = 641,9 \text{ кДж/моль.}$$

**Пример 29.** Какие из условий должны соблюдаться, чтобы между атомами различных элементов могла образоваться металлическая связь: 1) небольшие межъядерные расстояния; 2) высокие координационные числа атомов; 3) малое различие в энергии валентных орбиталей соединяющихся атомов; 4) близкие размеры атомных радиусов; 5) близкие значения ионизационных потенциалов атомов; 6) низкие значения ионизационных потенциалов атомов?

*Решение.* Обязательным условием образования любой химической связи является первое условие: небольшое расстояние между атомами. Металлическая связь – это делокализованная связь, обусловленная формированием молекулярных орбиталей; а для этого важно, чтобы соблюдалось третье условие – малое различие в энергии валентных орбиталей соединяющихся атомов. Кроме того, у атомов должны быть высокие координационные числа (второе условие) и низкие значения ионизационных потенциалов атомов (шестое условие).

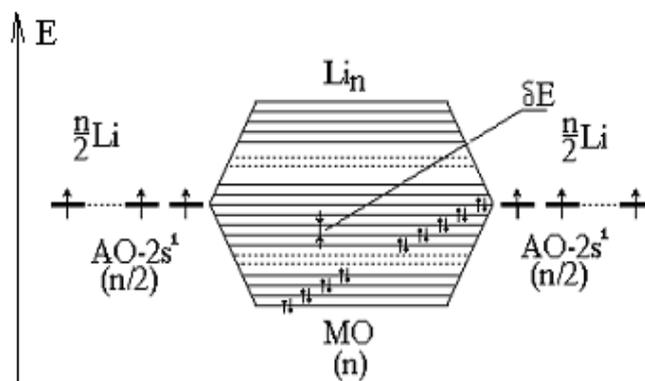
**Пример 30.** Рассмотрите свойства металлической связи с точки зрения зонной теории.

*Решение.* Специфическими свойствами металлов, обусловленными особенностями металлической связи, являются большие величины теплопроводности и электропроводности, металлический блеск, непрозрачность. Металлическая связь отличается от других типов связи полной или частичной делокализацией валентных электронов. По этой причине металлы хорошо проводят электрический ток. Разработана теория строения металлов, которая объясняет высокую электропроводность металлов, опираясь на представления о свободно перемещающихся электронах между катионами металлов в узлах кристаллической решетки (модель **электронного газа**). Но эта модель не может объяснить свойства полупроводников, а также теплоемкость простых твердых веществ.

Современное объяснение свойств металлов основано на методе молекулярных орбиталей, который применительно к твердым телам (металлам и полупроводникам) называется **зонной теорией**.

Металл можно представить как совокупность  $n$  атомов, у которых орбитали с одинаковой энергией комбинируются с образованием  $2n$

объединенных орбиталей. При достаточно большом числе энергетических уровней, близких по энергии, они образуют **энергетические зоны** (*валентная зона, запрещенная зона, зона проводимости*) с непрерывным распределением энергии внутри каждой из них. В металлических кристаллах зона проводимости и валентная зона перекрываются, благодаря чему электроны валентных уровней могут беспрепятственно, без затраты дополнительной энергии, перемещаться в зоне проводимости, охватывающей весь кристалл.



На рисунке показана диаграмма молекулярных орбиталей кристалла лития, из которой видно, что электроны заполняют близкие по энергии энергетические уровни кристалла.

Зонная теория также объясняет контактную разность потенциалов: при приведении разнородных металлов в контакт верхние границы энергетических уровней металлов начинают выравниваться, в результате чего разность потенциалов металлов увеличивается до тех пор, пока не сравняются электрические токи в системе.

**Пример 31.** Объясните образование водородных связей и свойства соединений на примере галогеноводородов и халькогеноводородов.

*Решение.* **Водородная связь** возникает между молекулами (**межмолекулярная**), в состав которых входят атомы водорода, связанные с наиболее электроотрицательными элементами: фтором, кислородом, азотом. Образование водородной связи состоит в том, что атом водорода, от которого связывающая электронная пара смещена в сторону атома электроотрицательного элемента, приобретает частичный положительный заряд и за счет этого притягивается к отрицательно заряженному атому соседней молекулы. Кроме того, возможна **внутримолекулярная** водородная связь.

Из-за наличия водородных связей фтороводородная кислота является слабой (аналогичные кислоты HCl, HBr и HI – сильные). Она образует кислые соли типа NaHF<sub>2</sub>, в которых имеется устойчивый ион HF<sub>2</sub><sup>-</sup> с особенно прочной водородной связью.

Лед имеет ажурную тетраэдрическую структуру, состоящую из молекул воды, связанных водородными связями. Из-за наличия пустот в этой структуре лед имеет меньшую, по сравнению с водой, плотность. По этой причине водоемы замерзают зимой не со дна, а с поверхности, что сохраняет жизнь обитателям водоемов. При плавлении льда водородные связи частично разрушаются, молекулы воды сближаются и ее плотность увеличивается.

Наиболее удобным «индикатором» водородной связи является температура кипения, так как ее легко измерить.

Температура кипения зависит от молекулярной массы вещества и энергии связи между его молекулами. В ряду однотипных соединений, образованных элементами одной и той же подгруппы Периодической системы, температура кипения веществ с увеличением молекулярной массы возрастает. Так, в ряду  $\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$  температура кипения равна  $-84,9$ ,  $-66,8$  и  $-39,4$  °С, соответственно. Аналогичная зависимость наблюдается и в ряду  $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2\text{Te}$ . Однако, как видно из таблицы, фтороводород и вода кипят при аномально высоких температурах. Аномалии проявляются также в температурах плавления, теплотах парообразования и в других свойствах воды и фтороводорода.

Температуры плавления и кипения и энтальпии испарения (в точке кипения) галогеноводородов и халькогеноводородов

Соединение	$T_{\text{пл}},$ °С	$T_{\text{кип}},$ °С	$\Delta H_{\text{исп}},$ кДж/моль
HF	-83,4	-19,5	30,1
HCl	-114,2	-85,1	15,1
HBr	-86,9	-66,8	16,3
HI	-50,8	-35,4	17,6
H <sub>2</sub> O	0,0	100,0	40,8
H <sub>2</sub> S	-85,5	-60,7	18,8
H <sub>2</sub> Se	-64,8	-41,5	21,3
H <sub>2</sub> Te	-49,0	-2,0	24,3

**Пример 32.** Какие виды межмолекулярного взаимодействия имеют место при: а) растворении фтороводорода в воде и б) переходе кислорода в жидкое состояние.

*Решение.* В молекулах фтороводорода (HF) и воды (H<sub>2</sub>O) атомы водорода связаны с атомами наиболее электроотрицательных элементов – фтора ( $\chi = 4,0$ ) и кислорода ( $\chi = 3,5$ ), в связи с чем тип химической свя-

зи в молекулах – ковалентная полярная (молекулы представляют собой диполи). Взаимодействие электростатической природы между молекулами, в состав которых входят атомы водорода и атомы наиболее электроотрицательных элементов, называется водородной связью. Именно водородные связи возникают между молекулами HF и H<sub>2</sub>O при растворении фтороводорода в воде.

Кроме водородной связи, известны слабые межмолекулярные взаимодействия – силы Ван-дер-Ваальса. В зависимости от полярности связи внутри молекулы эти взаимодействия подразделяются на ориентационные (диполь–диполь), индукционные (диполь–неполярная молекула или ион–неполярная молекула) и дисперсионные (между неполярными молекулами). Между неполярными молекулами кислорода (O<sub>2</sub>) возможно лишь слабое дисперсионное взаимодействие за счет возникновения мгновенных диполей. Следствием возникающих при этом межмолекулярных связей является переход кислорода в конденсированное состояние при очень низких температурах ( $T_{кип} = -183$  °С,  $T_{пл} = -219$  °С).

**Пример 33.** Какие виды взаимодействия возможны между молекулами водорода и кислорода, водорода и воды, H<sub>2</sub>O и NH<sub>3</sub>, HCl и HCl?

*Решение.* Между неполярными молекулами H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> возможно только дисперсионное взаимодействие; неполярными молекулами водорода и полярными молекулами H<sub>2</sub>O – индукционное и дисперсионное взаимодействие; между молекулами хлороводорода – все три вида взаимодействия; между молекулами H<sub>2</sub>O и NH<sub>3</sub> – водородная связь и все три вида сил Ван-дер-Ваальса.

**Пример 34.** Бромид цезия кристаллизуется в кубической системе. В центре куба находится ион Cs<sup>+</sup>, ионы Br<sup>-</sup> находятся в его вершинах, плотность бромида цезия 4,44 г/см<sup>3</sup>. Определите длину ребра элементарной кристаллической ячейки.

*Решение.* Элементарная ячейка CsBr содержит 1 ион цезия и 1 ион брома, и объем ячейки можно рассчитать из соотношения:

$$V = M(\text{CsBr})/(\rho \cdot N_A) = (133 + 80)/(4,4 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}) = 7,97 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3.$$

Но объем куба можно также рассчитать как длину ребра в третьей степени  $V = a^3$ , отсюда  $a = \sqrt[3]{7,97 \cdot 10^{-23}} = 4,3 \cdot 10^{-8}$  см или 4,3 Å.

**Пример 35.** Иодид цезия имеет такую же структуру, как и хлорид цезия (двойная взаимопроникающая кубическая решетка с к.ч. = 8). Радиусы ионов Cs<sup>+</sup> и I<sup>-</sup> равны 1,69 и 2,16 Å, соответственно. Найдите объем элементарной кристаллической ячейки и плотность кристаллов CsI.

*Решение.* Если предположить, что ионы I<sup>-</sup> находятся в соседних вершинах куба и соприкасаются по ребру, то длина ребра будет равна удвоенному радиусу иодид-иона:  $l = 2 \cdot 2,16 = 4,32$  Å. По диагонали куба

соприкасаются ионы  $\text{Cs}^+$  и  $\Gamma$ , при этом длина диагонали должна быть равна удвоенной сумме радиусов ионов. Как известно, диагональ куба  $d = a\sqrt{3}$ , где  $a$  – сторона куба:  $a\sqrt{3} = 2(1,69 + 2,16) = 7,7 \text{ \AA}$ , отсюда  $a = 7,7/\sqrt{3} = 4,45 \text{ \AA}$ . Видно, что на самом деле упаковка ионов в решетке не предельно плотная и длина стороны куба (ребра ячейки) несколько больше, чем сумма радиусов  $\Gamma$ .

Для вычисления объема ячейки  $V_{\text{я}}$  будем использовать бóльшее значение стороны:

$$V_{\text{я}} = a^3 = 4,45^3 = 88,12 \text{ \AA}^3, \text{ или } 8,812 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3.$$

Отсюда плотность 1 моль ячеек (с учетом того, что одна ячейка CsI содержит 1 ион  $\text{Cs}^+$  и 1 ион  $\Gamma$ ):

$$\rho = \frac{M(\text{CsI})}{N_A \cdot V_{\text{я}}} = \frac{260 \text{ г/моль}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 8,812 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3} = 4,90 \text{ г/см}^3.$$

**Пример 36.** Укажите, каким типам кристаллических решеток соответствуют физико-химические свойства:

- 1) твердость, хрупкость, высокие температуры плавления и кипения, в воде не растворяются;
- 2) твердость, хрупкость, высокие температуры плавления и кипения, водные растворы проводят электрический ток;
- 3) низкая прочность, плавление или возгонка (летучесть) при низких температурах, водные растворы не проводят электрический ток;
- 4) пластичность, высокая электропроводность и теплопроводность, отрицательный температурный коэффициент электропроводности?

*Решение.* Набор свойств, перечисленный в п. 1, можно отнести к кристаллическим веществам с атомной **алмазоподобной решеткой** (см.

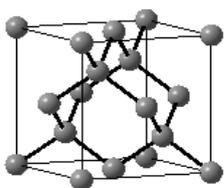
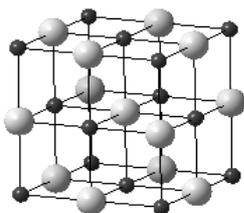


рис.), которая характеризуется координационным числом 4 (*простые вещества* с решеткой типа алмаза –  $\text{C}_{\text{алмаз}}$ , Si, Ge,  $\alpha\text{-Sn}$ ; *соединения* с решеткой типа сфалерита – ZnS, CdS, CdTe, AlP, GaAs, InSb, SiC). Структурной единицей таких решеток является тетраэдр. Тип

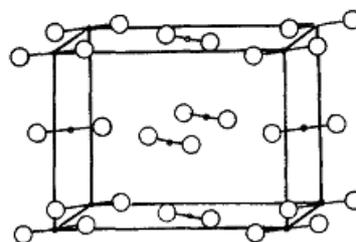
химической связи в кристаллах этого типа преимущественно ковалентный. Большинство кристаллов с такой структурой обладают полупроводниковыми свойствами.



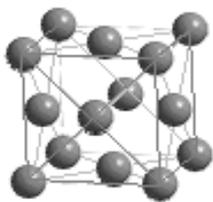
Набор свойств, перечисленный в п. 2, характерен для кристаллических веществ с преимущественно ионным типом связи (как было показано в примере 22, соединений с «чистой» ионной связью не существует). В узлах кристаллической решетки таких веществ находятся заряженные частицы – ионы, связанные друг с

другом силами электростатического взаимодействия. Поскольку электростатические силы ненаправленны и ненасыщаемы, то для таких решеток характерны высокие координационные числа (6, 8) и плотные упаковки. Типичные примеры таких веществ – хлорид натрия NaCl (КЧ = 6, см. рис.), CsCl (КЧ = 8) и другие соли щелочных и щелочно-земельных металлов. В твердом виде эти вещества обычно являются диэлектриками, но в расплавленном состоянии или в растворе проводят электрический ток, поскольку диссоциируют на ионы.

В п. 3 перечислены свойства, характерные для веществ с **молекулярными кристаллическими решетками** (см. рис., кристаллическая решетка йода). В узлах таких решеток находятся молекулы, связанные друг с другом слабыми межмолекулярными силами. Поэтому такие кристаллы существуют обычно при низких температурах, легко возгоняются при нагревании. Поскольку тип связи в молекулах ковалентный, такие вещества обычно являются диэлектриками как в кристаллическом состоянии, так и в растворах.



Свойства, перечисленные в п. 4, относятся к металлам. Их кристаллические решетки характеризуются высокими координационными числами (8, 12) и плотнейшими типами упаковок (степень заполнения пространства в решетке 74 %) – **кубическая гранецентрированная** (Al, Ca, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Au, см. рис.) и **гексагональная** (Mg, Sc, Ti, Co, Zn, Cd). Металлы имеют отрицательный коэффициент электропроводности (понижение электропроводности при нагревании), что связано с увеличением амплитуды тепловых колебаний атомов в узлах решеток при повышении температуры. Вследствие этого затрудняется движение носителей зарядов (электронов) и сопротивление повышается.



### ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Используя метод валентных связей, опишите строение молекул  $\text{SiCl}_4$ :  $\text{CO}_2$ :  $\text{C}_2\text{H}_6$ :  $\text{SF}_4$ :  $\text{CO}$ :  $\text{NF}_3$ :  $\text{BCl}_3$ :  $\text{PCl}_3$ :  $\text{C}_2\text{H}_2$ :  $\text{SF}_6$ :

1) покажите электронную структуру вступающих в связь атомов в основном и, при необходимости, в возбужденном состояниях;

2) установите тип гибридизации орбиталей (если она имеет место), покажите число и направление гибридных орбиталей, угол между ними, изобразите молекулу;

3) покажите перекрывание электронных облаков, укажите тип и кратность каждой связи;

4) если у центрального атома имеются несвязывающие орбитали, то укажите, как они влияют на строение молекулы.

5) установите, есть ли в молекуле донорно-акцепторные и делокализованные связи;

6) укажите, может ли молекула образовать более сложные соединения и по какому механизму; приведите примеры таких соединений.

2. Объясните, почему при наличии полярных связей между атомами одни молекулы являются диполями ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ), а другие нет ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ).

3. Сравните потенциалы ионизации атомов и молекул:

Частица	N	$\text{N}_2$	F	$\text{F}_2$
$I$ , ЭВ	14,5	15,6	17,4	15,8

Используя метод МО, объясните, почему ионизационный потенциал молекулы  $\text{N}_2$  выше, чем атома азота, а в случае фтора наблюдается противоположное.

4. Сравните потенциалы ионизации атомов и молекул:

Частица	H	$\text{H}_2$	O	$\text{O}_2$
$I$ , эВ	13,6	15,4	13,6	12,2

Используя метод МО, объясните, почему ионизационный потенциал молекулы  $\text{H}_2$  выше, чем атома водорода, а в случае кислорода наблюдается противоположная картина.

5. При высоких температурах в газообразном состоянии существует молекула оксида бериллия  $\text{BeO}$ . Постройте энергетическую диаграмму МО этой молекулы, объясните магнитные свойства. Сделайте вывод о сравнительной устойчивости частиц  $\text{BeO}$  и  $\text{BeO}^+$ .

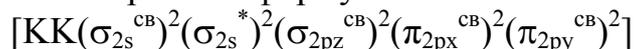
6. При высоких температурах в газообразном состоянии существует молекула бора  $\text{B}_2$ . Постройте энергетическую диаграмму МО этой молекулы, объясните магнитные свойства. Сделайте вывод о сравнительной устойчивости частиц  $\text{B}_2$ ,  $\text{B}_2^+$  и  $\text{B}_2^-$ .

7. При высоких температурах в газообразном состоянии существует молекула углерода  $\text{C}_2$ . Постройте энергетическую диаграмму МО этой молекулы, объясните магнитные свойства. Сделайте вывод о сравнительной устойчивости частиц  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2^+$  и  $\text{C}_2^-$ .

8. Постройте диаграмму МО для молекулы  $\text{N}_2$ , рассчитайте порядок связи, объясните магнитные свойства. Сделайте вывод о сравнительной устойчивости частиц  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2^+$  и  $\text{N}_2^-$ . Подберите молекулу, изоэлектронную молекуле азота.

9. Постройте диаграмму молекулярных орбиталей молекулы  $\text{O}_2$ , рассчитайте порядок связи, объясните магнитные свойства. Сделайте вывод о сравнительной устойчивости частиц  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^+$  и  $\text{O}_2^-$ .

10. Определите молекулу, которая по методу молекулярных орбиталей описывается электронной формулой:



Постройте энергетическую диаграмму МО для этой молекулы, рассчитайте порядок связи.

11. Постройте диаграмму молекулярных орбиталей цианид-иона  $\text{CN}^-$ , рассчитайте порядок связи, объясните магнитные свойства. Укажите две очень известные молекулы, изоэлектронные этой частице.

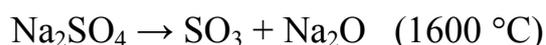
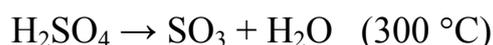
12. Постройте диаграмму МО молекулы  $\text{CO}$ , рассчитайте порядок связи, объясните магнитные свойства. Сделайте вывод о сравнительной устойчивости частиц  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}^+$  и  $\text{CO}^-$ . Подберите молекулу, изоэлектронную молекуле оксида углерода (II).

13. Постройте диаграмму молекулярных орбиталей молекулы  $\text{NO}$ , рассчитайте порядок связи, объясните магнитные свойства. Сделайте вывод о сравнительной устойчивости частиц  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}^+$  и  $\text{NO}^-$ . Подберите молекулу (или ион), изоэлектронную молекуле  $\text{NO}$ .

14. Калий и серебро находятся в одной группе Периодической системы, однако их однотипные соединения заметно различаются по свойствам, например,  $\text{KCl}$  растворим в воде, а  $\text{AgCl}$  – нерастворим. Как объясните такое различие с позиций строения вещества?

15. В молекулах  $\text{BF}_3$  и  $\text{NF}_3$  химические связи  $\text{B-F}$  и  $\text{N-F}$  полярны, но молекула фторида бора неполярна, а молекула фторида азота полярна. Как объяснить это различие?

16. Разложение кислоты на ангидрид и воду всегда происходит при существенно меньшей температуре, чем разложение ее соли, например:



Как объяснить это различие с позиций строения вещества?

17. Опишите, что происходит с полярными ковалентными связями в молекулах при растворении веществ в воде. Как называется этот процесс? Ответ иллюстрируйте примерами.

18. По механизму диссоциации в водных растворах гидроксиды подразделяются на основания, кислоты и амфолиты. Свяжите эту классификацию с характером химических связей в гидроксидах.

19. Карбонаты кальция и кадмия разлагаются на оксиды металлов и  $\text{CO}_2$  при существенно различных температурах:  $860 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CaCO}_3$ ) и  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CdCO}_3$ ). Объясните это различие с позиций строения вещества.

20. Опишите типы химических связей, имеющих место в следующих твердых веществах: железо, кварц ( $\text{SiO}_2$ ), сульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), замороженная вода (лед).

21. Фтороводород (HF) растворяется в воде неограниченно, а хлороводород (HCl) обладает ограниченной растворимостью, что не позволяет получать соляную кислоту с концентрацией выше 37 %. Объясните с позиции строения вещества такое различие растворимости одготипных веществ.

22. Объясните, почему для молекул H<sub>2</sub>O и HF образование водородных связей характерно, а для подобных им молекул H<sub>2</sub>S и HCl нехарактерно.

23. Кратко опишите три типа межмолекулярного вандерваальсовского взаимодействия. По каким механизмам притягиваются друг к другу молекулы азота, диоксида углерода, паров воды?

24. Дипольный момент – один из показателей полярности ковалентных связей. От чего зависит его величина, как он рассчитывается, как определяется экспериментально, в каких единицах измеряется? Ответ иллюстрировать примерами.

25. Эффективный заряд атома в молекуле – одна из характеристик ковалентной связи. Как определяется и рассчитывается эффективный заряд, можно ли по его величине определить степень ионности связи? В чем совпадает, а в чем не совпадает эффективный заряд атома со степенью его окисления?

26. Объясните, какое явление называется поляризацией химической связи, а какое – поляризуемостью связи. Приведите примеры того и другого явления.

27. Если сравнить температуры кипения жидких галогеноводородов HF (+19,5 °C), HCl (–85,1 °C), HBr (–66,8 °C) и HI (–35,4 °C), то явно видна аномалия в поведении фтороводорода. Объясните эту аномалию с позиций строения вещества.

28. Проведите классификацию нижеперечисленных кристаллических веществ на ковалентные, ионные, металлические и молекулярные кристаллы: поваренная соль, алмаз, кремнезем (SiO<sub>2</sub>), железо, сухой лед (твердый оксид углерода CO<sub>2</sub>), сахар.

29. Объясните, какое значение имеет электроотрицательность химических элементов при образовании химических связей между ними. Приведите примеры влияния электроотрицательности на тип химической связи между элементами.

30. Среди молекул H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, PH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, HF укажите такие, между которыми возможно образование водородных связей.

## Глава 6

# КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

По теме «Комплексные соединения» необходимо знать и уметь следующее.

1. Знать состав комплексных соединений, уметь определять заряды комплексообразователя и комплексного иона.

2. Давать названия комплексных соединений и записывать их формулы по названиям.

3. Знать классификацию комплексных соединений и иллюстрировать примерами.

4. Записывать схемы диссоциации и выражения для константы нестойкости комплексов; по справочным значениям констант нестойкости определять направление протекания реакций с участием комплексных соединений.

5. Объяснять химическую связь между комплексообразователем и лигандами на основе электростатической теории, метода валентных связей, теории кристаллического поля.

6. Приводить примеры получения и применения комплексных соединений.

### ПРИМЕРЫ ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАДАНИЙ

**Пример 1.** Перечислите составные части комплексного соединения  $K_3[Fe(CN)_6]$ , укажите координационное число, определите заряды комплексообразователя и комплексного иона.

*Решение.* 1) В этом соединении **комплексообразователем** является катион железа  $Fe^{3+}$ , **лигандами** –  $CN^-$ -ионы, комплексом (**внутренней сферой**) – анион  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ , **внешней сферой** – ионы калия  $K^+$ , **координационное число** равно шести.

2) Заряды комплексного иона и комплексообразователя определяются в результате следующих соображений. Во внешней сфере три катиона калия  $K^+$  имеют общий заряд  $+3$ , а поскольку соединение в целом электронейтрально, то заряд комплексного иона равен  $-3$ . Лигандами являются кислотные остатки циановодородной кислоты  $HCN$ , то есть анионы  $CN^-$ , их шесть и их общий заряд равен  $-6$ . Следовательно, заряд иона железа равен  $+3$ .

**Пример 2.** Какие химические элементы обычно являются комплексообразователями, какие частицы могут быть лигандами и какие координационные числа наиболее характерны для комплексных соединений?

*Решение.* В комплексах химическая связь образуется по **донорно-акцепторному механизму**: донорами электронных пар являются ли-

ганды, акцепторами – комплексообразователь. Сильными акцепторными свойствами обладают катионы d-элементов (например Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Ag, Au, Pt и т. д.). Акцепторные свойства проявляют также некоторые p-элементы (Al, Sn, Pb, Ge, Si, P, As, Bi); среди s-элементов устойчивые комплексные соединения образует только бериллий.

Лигандами в составе комплексных соединений бывают кислотные остатки ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  и т. д.) и гидроксид-ионы  $OH^-$ , а также молекулы с неподеленными электронными парами:  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $N_2H_4$ ,  $CO$  и др. Все они обладают электронодонорными свойствами.

Наиболее характерные координационные числа в комплексных соединениях – это четные числа 2, 4, 6; реже встречаются соединения с координационным числом 8 и с нечетными значениями 3, 5 и 7.

**Пример 3.** Сочетанием частиц  $Co^{3+}$ ,  $NH_3$ ,  $NO_2^-$ ,  $K^+$  можно составить формулы семи комплексных соединений с координационным числом 6. Напишите эти формулы.

*Решение.* Из этих частиц комплексообразователем может быть только катион  $Co^{3+}$  (d-элемент), а катион калия  $K^+$  может находиться только во внешней сфере. Молекула аммиака может быть только лигандом, а нитрит-ион может располагаться как во внутренней, так и во внешней сфере. Формулы семи комплексных соединений такие:

- |                                 |                                   |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1) $[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$ ,     | 2) $[Co(NH_3)_5(NO_2)](NO_2)_2$ , |
| 3) $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_2$ , | 4) $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ ,       |
| 5) $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ ,    | 6) $K_2[Co(NH_3)(NO_2)_5]$ ,      |
| 7) $K_3[Co(NO_2)_6]$ .          |                                   |

**Пример 4.** Проведите классификацию комплексных соединений по трем признакам:  $Na_3[Cr(OH)_6]$ ,  $H_3[Fe(CN)_6]$  и  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ .

*Решение.* Основными классификационными признаками комплексных соединений являются заряд комплекса (катионные, анионные, нейтральные), природа лигандов (аква-, аммин-, гидроксо-, ацидо- и смешанные комплексы) и внешней сферы (соль, кислота, основание):

$Na_3[Cr(OH)_6]$  – анионное, гидроксокомплекс, соль

$H_3[Fe(CN)_6]$  – анионное, ацидокомплекс, кислота

$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$  – катионное, аминокомплекс, основание.

**Пример 5.** Напишите названия следующих соединений:  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $[Co(H_2O)(NH_3)_3Cl_2]SO_4$ ,  $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ .

*Решение.*

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$  – сульфат тетраамминмеди (II);

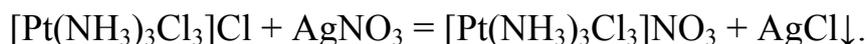
$K_3[Fe(CN)_6]$  – гексацианоферрат (III) калия;

$[Co(H_2O)(NH_3)_3Cl_2]NO_3$  – нитрат дихлоротриамминаквакобальта (III);

$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$  – тетрахлородиамминплатина (IV).

**Пример 6.** На раствор соединения  $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  подействовали нитратом серебра. В осадок выпал хлорид серебра, на образование которого затрачено 1 моль  $\text{AgNO}_3$ . Установите координационную формулу соединения, напишите уравнение реакции.

*Решение.* С помощью нитрата серебра обычно определяется содержание  $\text{Cl}^-$ -ионов в растворах. То, что на реакцию израсходован 1 моль  $\text{AgNO}_3$ , означает, что в растворе находится 1 моль свободных ионов хлора, а остальные ионы хлора связаны в комплекс и находятся во внутренней координационной сфере. Таким образом, формула соединения  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ . Уравнение реакции:



**Пример 7.** Напишите схему диссоциации комплексного соединения  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  в водном растворе и выражение константы нестойкости.

*Решение.* Гексацианокобальтат (III) натрия диссоциирует как сильный электролит на ионы внешней сферы (натрия) и комплексные ионы:



Комплексный ион диссоциирует как слабый электролит на ионы комплексообразователя ( $\text{Co}^{3+}$ ) и лиганды ( $\text{CN}^-$ ). Этот процесс обратим и характеризуется константой равновесия, которая для комплексов называется **константой нестойкости** ( $K_H$ ), а обратная ей величина называется константой устойчивости. Запишем уравнение диссоциации и выражение константы нестойкости:

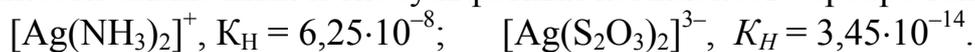


**Пример 8.** Объясните, почему малорастворимый хлорид серебра растворяется при добавлении к нему раствора тиосульфата натрия и не растворяется при добавлении раствора аммиака.

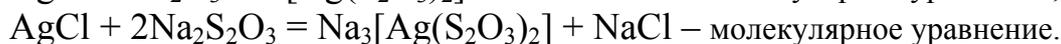
*Решение.* Известно, что некоторые малорастворимые соединения взаимодействуют с растворами кислот, щелочей, солей с образованием растворимых продуктов реакции. Общая закономерность, которой можно руководствоваться при объяснении взаимодействия малорастворимых соединений с растворами реагентов: взаимодействие будет иметь место, если продуктом является термодинамически более устойчивое в растворе соединение, чем исходное малорастворимое соединение. Продуктами таких реакций обычно являются либо растворимые соли более сильных кислот (если исходное малорастворимое соединение – соль слабой кислоты, а реагент – сильная кислота), либо комплексные соединения. С этой точки зрения наиболее удобно пользоваться величинами **произведения растворимости** ( $PP$ ) для малорастворимых соединений и  $K_H$  для комплексов: если выполняется условие  $PP > K_H$ , то комплекс

более устойчив в данном растворе, чем малорастворимое соединение, следовательно это соединение будет растворяться в данном реагенте.

Хлорид серебра  $\text{AgCl}$  – малорастворимое вещество ( $PP = 1,8 \cdot 10^{-10}$ ). Катион  $\text{Ag}^+$ , как и катионы других d-элементов, образует большое число растворимых комплексных соединений. Справочные значения констант нестойкости аммиачных и тиосульфатных комплексов серебра таковы:



Из их значений видно, что условие  $PP > K_H$  соблюдается лишь для тиосульфатного комплекса ( $1,8 \cdot 10^{-10} > 3,45 \cdot 10^{-14}$ ), то есть этот комплекс в растворе намного более устойчив, чем  $\text{AgCl}$ . Поэтому осадок  $\text{AgCl}$  будет растворяться при добавлении к нему раствора тиосульфата натрия:



**Пример 9.** Используя электростатическую теорию, объясните, какой комплекс прочнее: 1)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  или  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ; 2)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  или  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ ; 3)  $[\text{BeF}_4]^{2-}$  или  $[\text{BeCl}_4]^{2-}$ ?

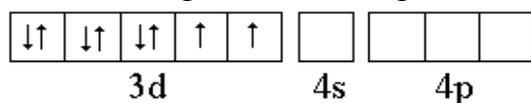
*Решение.* В первом случае комплекс содержит одинаковые лиганды и один и тот же комплексообразователь, но заряд комплексообразователя в первом соединении равен +2, а во втором +3. Электростатическое взаимодействие – притяжение лигандов к комплексообразователю при увеличении его заряда усиливается. Следовательно, в этом случае второй комплекс прочнее.

Во втором случае заряд и радиус комплексообразователя ( $\text{Co}^{2+}$ ) одинаков, но в первом соединении лигандами являются нейтральные молекулы  $\text{NH}_3$ , а во втором – анионы  $\text{CN}^-$ . Поэтому второй комплекс должен быть прочнее.

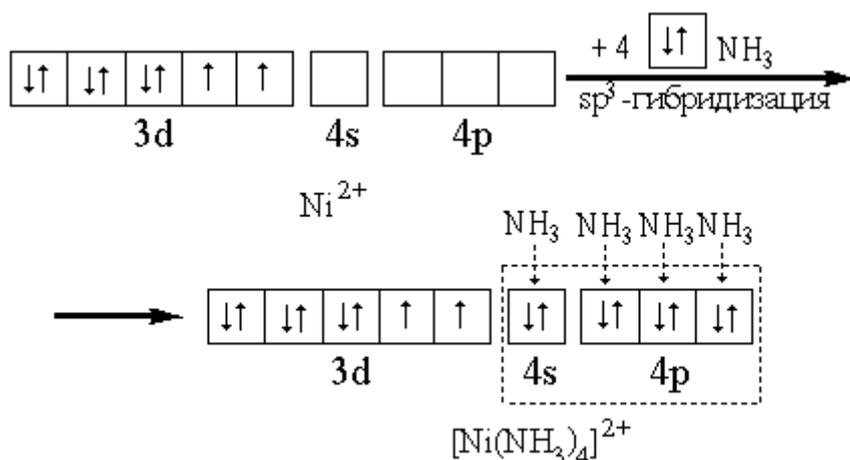
В третьем случае более прочным является первый комплекс, так как в нем длина связи между комплексообразователем  $\text{Be}^{2+}$  и лигандами  $\text{F}^-$  меньше, чем во втором, в котором лигандами являются ионы  $\text{Cl}^-$ , радиус которых больше, чем у ионов  $\text{F}^-$ .

**Пример 10.** Используя метод валентных связей (ВС), объясните образование связей в комплексе  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , имеющем тетраэдрическое строение и магнитный момент, соответствующий двум неспаренным электронам.

*Решение.* Электронное строение атома никеля ( $Z = 28$ ) описывается формулой  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ , следовательно валентные электроны в катионе  $\text{Ni}^{2+}$  находятся в состоянии  $3d^8 4s^0 4p^0$ , при котором на d-орбиталях имеется два неспаренных электрона:

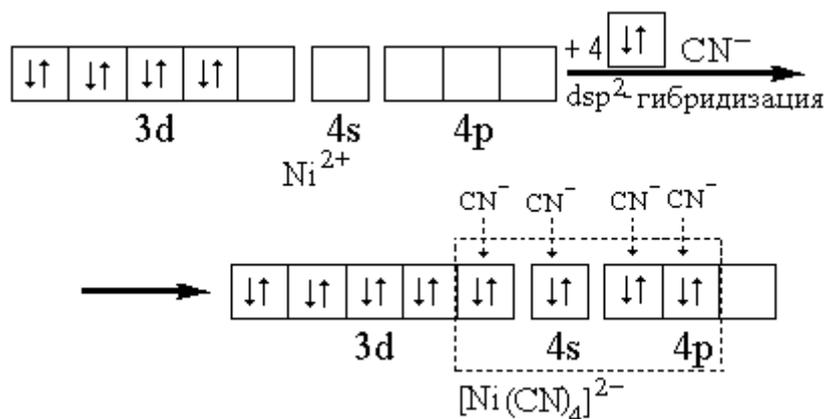


По условию задачи, они остаются неспаренными и в комплексе  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Это свидетельствует о том, что при образовании химических связей с лигандами по донорно-акцепторному механизму могут участвовать только 4s- и 4p-орбитали в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Образование комплекса можно представить схемой:



**Пример 11.** Используя метод валентных связей (ВС), объясните образование связей в диамагнитном комплексе  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , имеющем квадратное строение. На примерах комплексов данного и предыдущего заданий объясните их реакционную способность в реакциях обмена лигандами в растворах.

*Решение.* В предыдущем примере показано, что в катионе никеля (II) валентные электроны имеют конфигурацию  $3d^8 4s^0 4p^0$ , при которой на d-орбиталях находятся два неспаренных электрона. Но в комплексе  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  неспаренных электронов нет, так как он **диамагнитен**. Это означает, что неспаренные электроны катиона никеля (II) при образовании связей с  $\text{CN}^-$ -ионами спариваются, освобождая d-орбиталь, которая подвергается  $dsp^2$ -гибридизации, вследствие чего образуется комплекс квадратной формы. Образование комплекса можно представить схемой:

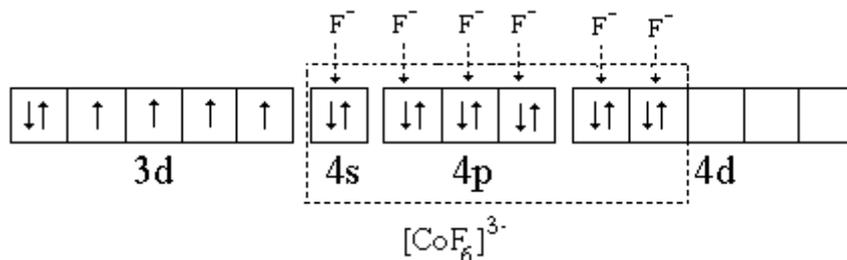


В гибридизации могут участвовать d-орбитали или внешнего, или предвнешнего энергетического подуровня, в зависимости от этого комплексы подразделяются на **внешнеорбитальные** и **внутриорбитальные**. Комплексное соединение называется *внешнеорбитальным*, если в гибридизации с ns- и np-орбиталями участвуют nd-орбитали, то есть орбитали внешнего энергетического уровня. Соединение называется *внутриорбитальным* в том случае, если в гибридизации с ns- и np-орбиталями участвуют (n-1)d-орбитали, то есть орбитали предвнешнего энергетического уровня.

В примере 10 комплекс  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  является внешнеорбитальным, а комплекс  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  в данном примере – внутриорбитальным. Внешнеорбитальные комплексы, как правило, менее устойчивы, чем внутриорбитальные. Действительно, константа нестойкости комплекса  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  равна  $1,12 \cdot 10^{-8}$ , а комплекса  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  –  $1,8 \cdot 10^{-14}$ . В связи с этим скорость реакции обмена лигандами между внешнеорбитальными комплексами выше, чем между внутриорбитальными. Поэтому первые принято называть лабильными комплексами, а вторые – стабильными.

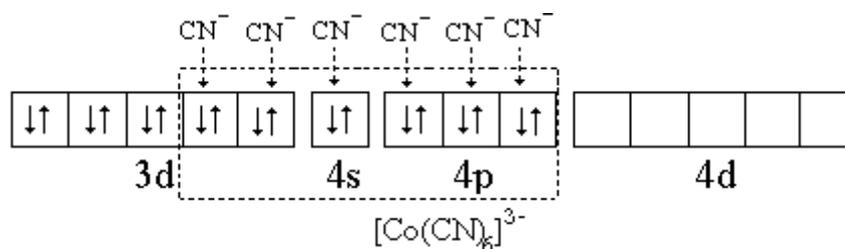
**Пример 12.** Объясните образование комплексов  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  и  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , имея в виду парамагнетизм первого, соответствующий наличию четырех неспаренных электронов, и диамагнетизм второго. Какой из них является внешнеорбитальным, а какой – внутриорбитальным?

*Решение.* Электронное строение атома кобальта ( $Z=27$ ) описывается формулой  $[\text{Ar}]3d^74s^2$ , следовательно валентные электроны в катионе  $\text{Co}^{3+}$  находятся в состоянии  $3d^64s^04p^04d^0$ , то есть на 3d-орбиталях имеется четыре неспаренных электрона, поскольку комплекс по условию парамагнитен. В комплексе  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ , также как и в свободном ионе  $\text{Co}^{3+}$ , имеется четыре неспаренных электрона. Это означает, что в  $sp^3d^2$ -гибридизации при образовании этого комплекса участвуют две орбитали 4d-подуровня, следовательно он является внешнеорбитальным. Его образование можно представить схемой:



В комплексе  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  неспаренных электронов нет. Это можно объяснить тем, что в  $sp^3d^2$ -гибридизации при образовании этого комплекса участвуют две орбитали 3d-подуровня, которые становятся сво-

бодными при спаривании неспаренных электронов. Следовательно, этот комплекс является внутриорбитальным. Его образование можно представить схемой:

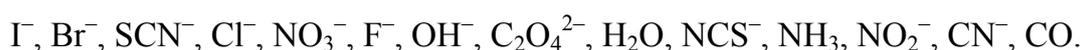


Таким образом, метод валентных связей убедительно объясняет значения координационных чисел, магнитные свойства и пространственное строение комплексных соединений. Достоинством этого метода является также его наглядность. Но этот метод не объясняет имеющие большое значение оптические свойства комплексных соединений (окраску, спектры поглощения).

**Пример 14.** На основе теории кристаллического поля объясните диамагнетизм комплексных соединений, содержащих ион  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ , и парамагнетизм соединений, содержащих ион  $\text{CoF}_6^{3-}$ . Окрашены или бесцветны эти соединения?

*Решение.* Электронная формула атома кобальта ( $Z = 27$ ) в сокращенном виде  $[\text{Ar}]3d^74s^2$ , следовательно в катионе  $\text{Co}^{3+}$  валентные электроны находятся в состоянии  $3d^6$ . В свободном ионе на d-орбиталях имеется четыре неспаренных и два спаренных электрона.

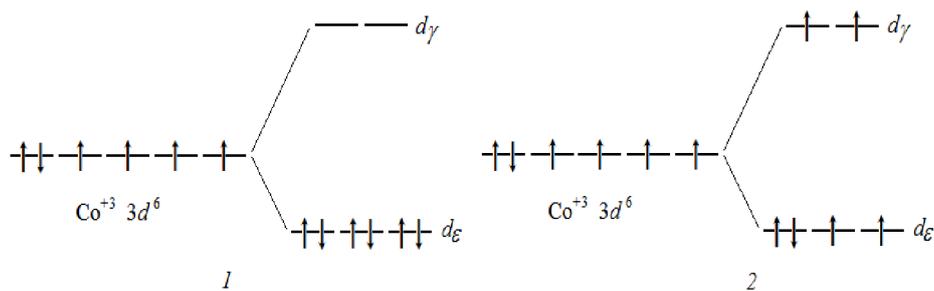
Лиганды по мере увеличения силы создаваемого ими поля располагают в **спектрохимический ряд**:



Следует иметь в виду, что данный ряд является эмпирическим и относится к соединениям 3d-элементов. Для комплексных соединений 4d- и 5d-элементов все лиганды являются лигандами сильного поля.

В октаэдрическом окружении лигандов  $\text{CN}^-$ , которые дают сильное поле (см. спектрохимический ряд), неспаренные электроны спариваются на  $d_{xy}$ -орбиталях, поэтому комплекс низкоспиновый и диамагнитный. В октаэдрическом поле лигандов  $\text{F}^-$  распределение электронов по d-орбиталям не изменяется (случай слабого поля), поэтому комплекс высокоспиновый и парамагнитный.

Расщепление d-подуровня катиона кобальта (+3) в окружении лигандов  $\text{CN}^-$  (1) и  $\text{F}^-$  (2) показано на рисунке.

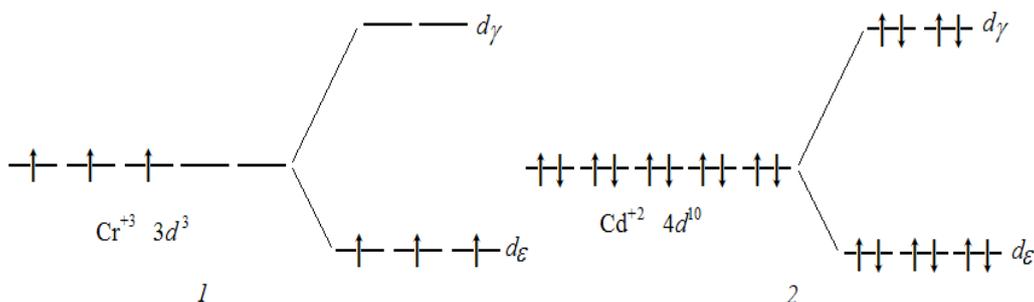


Из рисунка видно, что комплексные соединения должны иметь окраску, так как в обоих случаях возможны переходы электронов между  $d_\gamma$ - и  $d_\epsilon$ -подуровнями.

**Пример 13.** На основе теории кристаллического поля объясните, почему все комплексные соединения хрома (+3) окрашены и парамагнитны, а кадмия (+2) бесцветны и диамагнитны?

*Решение.* Электронная формула атома хрома ( $Z = 24$ ) в кратком виде  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ , следовательно в катионе  $\text{Cr}^{3+}$  валентные электроны находятся в состоянии  $3d^3$ . В октаэдрическом окружении любых лигандов, независимо от их положения в спектрохимическом ряду, электроны будут находиться на  $d_\epsilon$ -орбиталях в неспаренном состоянии, что объясняет парамагнетизм всех комплексных соединений, образуемых этим комплексообразователем.

На рисунке показано расщепление d-подуровня катионов хрома (+3) и кадмия (+2) в октаэдрическом поле лигандов и «заселение» d-орбиталей электронами.



Окраска комплексных соединений хрома (+3) объясняется поглощением света при переходе электронов с  $d_\gamma$ -орбиталей на свободные  $d_\epsilon$ -орбитали.

Электронная формула атома кадмия в кратком виде  $[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2$ , следовательно в катионе  $\text{Cd}^{2+}$  валентные электроны находятся в состоянии  $4d^{10}$ . В окружении любых лигандов все d-орбитали этого комплексообразователя заселены электронами полностью, все электроны спарены, поэтому комплексные соединения кадмия (+2) диамагнитны; пере-

ход электронов с  $d_{7-}$  на  $d_{\varepsilon}$ -орбитали невозможен, поэтому комплексные соединения бесцветны.

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Напишите названия соединений, определите заряды комплексов и комплексообразователей, напишите схемы диссоциации и выражение для константы нестойкости:  $K_2[Sn(OH)_4]$ ;  $[Cr(H_2O)_5Cl](NO_3)_2$ ;  $[CoF_3(NH_3)_3]$ .  $H_3[AuCl_6]$ ;  $Na[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ ;  $[PbI_2(NH_3)_2]$ ,  $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ ;  $Na_2[Sn(ON)_6]$ ;  $[Ru(NO_2)_4(H_2O)_2]$ ,  $(NH_4)_2[RuCl_6]$ ;  $[Fe(NH_3)_6](NO_3)_3$ ;  $[PtCl_4(H_2O)_2]$ ,  $K_2[NiCl_4]$ ;  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ ;  $[Cu(SCN)_2(NH_3)_2]$ ,  $K_2[Ni(CN)_4]$ ;  $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ ;  $K_3[CoF_6]$ ;  $[Co(SO_4)(NH_3)_5]NO_3$ ;  $[PtBr_2(NH_3)_2]$ ,  $Na[Ag(NO_2)_2]$ ;  $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ ;  $K_3[Al(OH)_6]$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$ ;  $[PtF_2(NH_3)_4](NO_3)_2$ ;  $[PhI_3(NH_3)_3]$ ;  $[NiCl(NH_3)_3]Cl$ ;  $[Cr(SCN)_3(NH_3)_3]$ ;  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ ;  $K_2[PtCl(OH)_5]$ ;  $[Pd(NO_2)_2(H_2O)_4]$ ;  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ ;  $K_2[PtCl(OH)_5]$ ;  $(NH_4)_2[PtCl_6]$ ;  $[FeF_2(NH_3)_4]_2SO_4$ ;  $[PdCl_2(H_2O)_4]$ .

2. В растворе находится соединение состава  $PtCl_4 \cdot 4NH_3$ . Для осаждения хлора (в виде  $AgCl$ ) на 1 моль соединения израсходовано 2 моль  $AgNO_3$ . Является ли данное соединение комплексным? Если да, то напишите его координационную формулу и название.

3. В результате обменной реакции между гексацианоферратом (II) калия и сульфатом меди (II) образуется малорастворимое комплексное соединение. Напишите молекулярное и ионное уравнения реакции.

4. Из сочетания частиц  $Fe^{3+}$ ,  $H_2O$ ,  $CN^-$ ,  $Na^+$  можно составить формулы семи комплексных соединений. Напишите их формулы и названия.

5. Имеются безводный бромид кобальта (II), вода и газообразный аммиак. Как из этих веществ получить бромид гексаамминкобальта (II)? Напишите уравнения реакций.

6. К раствору гексацианоферрата (II) калия добавили серную кислоту и раствор перманганата калия, который тут же обесцветился, – прошла окислительно-восстановительная реакция. Напишите ее уравнение.

7. К раствору сульфата меди (II) добавляется небольшими порциями раствор аммиака. При этом вначале образуется зеленоватый осадок, который затем растворяется с переходом окраски в синий цвет – образуется комплексное соединение. Напишите уравнения реакций.

8. Один моль  $PtCl_4 \cdot 4NH_3$  взаимодействует в растворе с двумя моль  $AgNO_3$ , а один моль  $PtCl_4 \cdot 3NH_3$  – с одним моль  $AgNO_3$  (с образованием нерастворимого хлорида серебра). Напишите формулы данных веществ в виде комплексных соединений и уравнения их реакций с  $AgNO_3$ .

9. При добавлении роданида калия к растворам сложных соединений состава  $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4$  и  $4KCN \cdot Fe(CN)_2$  в первом случае раствор

становится кроваво-красным, а во втором – цвет не изменяется. Объясните это явление.

10. В каком направлении (прямом или обратном) протекает реакция:  $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_4\text{OH}(\text{p}) = [\text{Mg}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2(\text{p}) + 4\text{H}_2\text{O}?$

11. Гидроксид цинка в воде практически не растворяется, но хорошо растворяется щелочами и гидроксидом аммония с образованием комплексных соединений. Напишите уравнения соответствующих реакций.

12. Какие условия определяют возможность для данного комплекса замены лигандов другими? Возможна ли такая замена по уравнению  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 4\text{OH}^- = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 4\text{CN}^-?$

13. Можно ли действием соответствующих лигандов получить комплекс  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  из  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ? Если можно, то напишите уравнение реакции. Если нет, объясните причину.

14. Можно ли осадить ионы железа ( $3+$ ) щелочью в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  из раствора красной кровяной соли  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ? Напишите уравнение реакции и определите направление ее протекания.

15. Объясните, возможно ли протекание реакции  $2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}(\text{p}) + \text{K}_2\text{S}(\text{p}) = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{KCl}(\text{p}) + 4\text{NH}_3(\text{p})?$

16. Определите возможность протекания реакции в растворе:  $[\text{Ag}(\text{NO}_2)]^- + 2\text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + 2\text{NO}_2^-.$

17. Определите направление протекания реакции:  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + \text{Zn} = [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + \text{Cd}.$

18. Является ли обратимой реакция в растворе:  $\text{K}_2[\text{CdI}_4] + 4\text{NH}_3 = [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2 + 2\text{KI}?$  Если да, то почему, если нет, то в каком направлении она протекает?

19. Допишите уравнение окислительно-восстановительной реакции с участием комплексного соединения:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Cl}_2 = ?$

20. В ряду данных комплексов радиус лигандов и длина связи комплексообразователь–лиганд увеличиваются, а константа нестойкости уменьшается:  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  ( $1 \cdot 10^{-16}$ ),  $[\text{HgBr}_4]^{2-}$  ( $2 \cdot 10^{-22}$ ),  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  ( $5 \cdot 10^{-31}$ ). Объясните это явление.

21. Используя электростатическую теорию, объясните, какой комплекс прочнее:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  или  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ ;  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  или  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ;  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$  или  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ;  $[\text{BeCl}_4]^{2-}$  или  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ;  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  или  $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ ;  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  или  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ;  $\text{TiF}_6^{2-}$  или  $\text{ZrF}_6^{2-}$ .

22. На основе электростатической теории объясните, почему у двух комплексных соединений с одним и тем же комплексообразователем –  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  и  $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$  – константы нестойкости различаются во много раз ( $1,3 \cdot 10^{-20}$  и  $6,2 \cdot 10^{-9}$ ).

23. Известно, что ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_4]^{2-}$  диамагнитен. На основе теории ВС объясните химическую связь и строение данного комплекса.

24. Ион  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  парамагнитен, так как имеет два неспаренных электрона, а ион  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  – диамагнитен. Каков тип гибридизации комплексообразователя в каждом комплексе и каково их пространственно-геометрическое строение?

25. Кобальт (+2) в составе аквакомплекса (внешнеорбитального) стабилен и в растворах не окисляется кислородом. При добавлении раствора аммиака образуется аммиачный комплекс (с магнитным моментом, соответствующим одному неспаренному электрону), который легко окисляется кислородом. Объясните свойства этих комплексов, напишите уравнения реакций.

26. Комплекс  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  обладает магнитным моментом, соответствующим одному неспаренному электрону. Используя метод ВС, объясните химическую связь в комплексе и его геометрическую форму.

27. Магнитный момент комплекса  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  приблизительно в 2 раза меньше магнитного момента комплекса  $[\text{MnF}_6]^{3-}$ . Используя метод ВС, объясните образование химических связей в этих комплексах.

28. Молекулы  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  имеют тетраэдрическую форму. Используя метод ВС, опишите их электронное строение и магнитные свойства.

29. На основе теории валентных связей объясните образование, электронную структуру и строение комплекса  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , парамагнетизм которого соответствует наличию двух неспаренных электронов.

30. Цианидный комплекс кобальта (III) диамагнитен, а аквакомплекс – парамагнитен. На основе метода ВС объясните, какой из них внешнеорбитальный, а какой – внутриорбитальный? Укажите типы гибридизации орбиталей комплексообразователя в этих комплексах.

31. Изобразите диаграмму расщепления 3d-подуровня комплексообразователя в комплексе  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , укажите его магнитные свойства и окраску (окрашен или бесцветен).

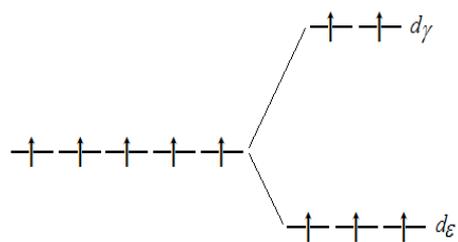
32. Изобразите диаграмму расщепления 3d-подуровня комплексообразователя в комплексе  $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$ , укажите его магнитные свойства и окраску (окрашен или бесцветен).

33. На основе теории кристаллического поля объясните, почему комплексные соединения хрома (+3) окрашены, а цинка (+2) – бесцветны.

34. На основе теории кристаллического поля объясните, почему комплекс  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  высокоспиновый, а комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  – низкоспиновый.

35. На основе теории кристаллического поля объясните, почему соль  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$  бесцветна, а соль  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – окрашена.

36. На основе теории кристаллического поля определите, для какого случая (сильного или слабого поля лигандов) наблюдается данная схема распределения электронов по орбиталям комплексобразователя. Подберите к данной схеме пример.



# Раздел III

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### Глава 7

#### ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

При изучении темы «Основы химической термодинамики» необходимо приобрести следующие знания и умения.

1. Знать предмет химической термодинамики и ее значение; знать параметры стандартного состояния, объяснять понятие «химическая система» и знать типы систем (открытая, закрытая, изолированная, неизолированная).

2. Знать классификацию реакций в химической термодинамике (экзотермические и эндотермические, изохорные и изобарные, самопроизвольные и несамопроизвольные).

3. Объяснять понятия внутренней энергии и энтальпии системы (вещества) и знать их взаимосвязь (первый закон термодинамики).

4. Определять, не проводя вычислений, тип реакции (экзотермическая или эндотермическая) при известном и неизвестном значении энтальпии этой реакции.

5. Знать определение понятия «стандартная энтальпия образования вещества»; уметь вычислять ее, если известны масса (объем – для газа) простого вещества, взаимодействующего без остатка с другим простым веществом, и количество выделяющегося при этом тепла.

6. По энтальпии образования вещества вычислять количество тепла, которое выделяется или поглощается при получении любой массы (объема – для газа) этого вещества.

7. Уметь записывать термохимические уравнения реакций, знать их особенности.

8. Вычислять энтальпию реакции по закону Гесса посредством алгебраических преобразований данных термохимических уравнений.

9. Вычислять энтальпию реакции по следствию закона Гесса.

10. Вычислять количество тепла, которое выделяется или поглощается при получении известной массы (объема – для газа) продукта или при израсходовании известной массы или объема (для газов) реагента.

11. Объяснять физико-химический смысл энтропии системы и стандартной энтропии вещества; определять по уравнению реакции, не

проводя расчетов, как изменяется энтропия (увеличивается, уменьшается) при ее протекании.

12. Вычислять энтропию реакции и по полученному результату определять направление ее протекания в изолированной системе (второй закон термодинамики).

13. Вычислять энергию Гиббса химической реакции при стандартной и нестандартной температуре и делать выводы о возможности и направлении ее самопроизвольного протекания в неизолированной закрытой системе.

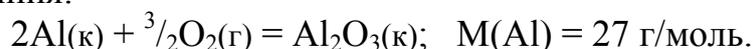
14. Определять, не проводя вычислений, направление реакции по знакам энтальпии и энтропии этой реакции.

15. Сравнить термодинамическую устойчивость соединений по справочным значениям их стандартной энергии Гиббса образования.

### ПРИМЕРЫ ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАДАНИЙ

**Пример 1.** При взаимодействии 9,0 г алюминия с кислородом выделяется 279,7 кДж тепла. Определите стандартную энтальпию образования оксида алюминия.

*Решение.* 1) Записываем **термохимическое уравнение** реакции образования 1 моль оксида алюминия из простых веществ и молярную массу алюминия:



2) По уравнению реакции находим количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , образующегося из 9 г алюминия:

$$\begin{array}{ccc} \text{из } 2 \cdot 27 \text{ г алюминия} & \text{образуется } 1 \text{ моль } \text{Al}_2\text{O}_3, & \\ \text{из } 9,0 \text{ г} & \text{—} & x; \\ x = \frac{1}{6} \text{ моль.} & & \end{array}$$

3) Находим количество теплоты, выделяющейся при образовании одного моль оксида алюминия по пропорции:

$$\begin{array}{ccc} \text{при образовании } \frac{1}{6} \text{ моль } \text{Al}_2\text{O}_3 & \text{выделяется } 279,7 \text{ кДж,} & \\ 1 \text{ моль} & \text{—} & x; \\ x = 279,7 \cdot 6 = 1678,2 \text{ кДж.} & & \end{array}$$

Полученная величина является теплотой образования оксида алюминия; **стандартная энтальпия образования** равна этой величине, но противоположна по знаку:  $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1678,2 \text{ кДж/моль.}$

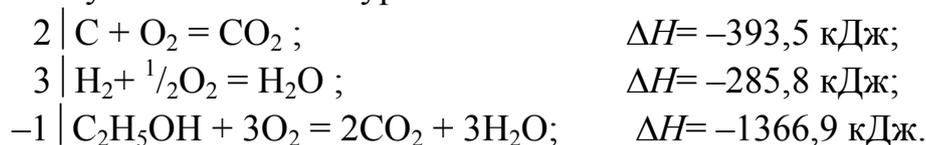
**Пример 2.** Определите стандартную энтальпию образования этилового спирта, если энтальпии реакций горения углерода, водорода и этилового спирта равны:  $-393,5$ ;  $-285,8$ ;  $-1366,9 \text{ кДж/моль.}$

*Решение.* Стандартная энтальпия образования равна теплоте реакции образования 1 моль этого вещества из простых веществ при стандартных условиях ( $T = 298,15 \text{ К}$ ;  $P = 101325 \text{ Па}$ ). Образование одного моль этилового спирта из простых веществ выражается уравнением:

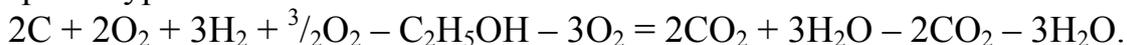


**Примечание.** Образование многих сложных веществ из простых веществ в реальных условиях не протекает, но содержание понятия «энтальпия образования вещества» выражается такими уравнениями реакций.

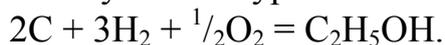
Углерод сгорает до  $\text{CO}_2$ , водород – до  $\text{H}_2\text{O}$ , а этиловый спирт – до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Для определения стандартной энтальпии образования  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  составим систему уравнений реакций горения, причем для каждого уравнения подберем множитель, на который нужно умножить все члены уравнения для получения таких же коэффициентов перед веществами, как в указанном выше уравнении:



Умножение всех членов третьего уравнения на  $-1$  приведет к изменению знаков перед ними, следовательно, при сложении этих уравнений вещества из левой части 3-го уравнения перейдут в правую часть суммарного уравнения:



Сократим подобные члены уравнения и перенесем вещества со знаком минус в противоположную часть уравнения:



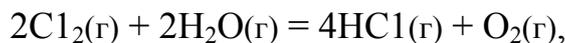
Поскольку комбинация термохимических уравнений привела к искомому уравнению (см. выше), с энтальпиями реакций нужно проделать те же действия. В результате получаем:

$$\Delta H = 2 \cdot \Delta H_1 + 3 \cdot \Delta H_2 - \Delta H_3.$$

$$\Delta H = 2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8) + 1366,9 = -277,5 \text{ кДж}.$$

Полученная величина является стандартной энтальпией образования этанола:  $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -277,5 \text{ кДж/моль}$ . Она соответствует справочному значению энтальпии образования жидкого этанола.

**Пример 3.** Рассчитайте изменения энтальпии  $\Delta H$  и внутренней энергии  $\Delta U$  при протекании реакции (условия стандартные):



если известны стандартные энтальпии образования воды и хлороводорода:  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = -241,84 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_f H^\circ(\text{HCl}(\text{г})) = -92,3 \text{ кДж/моль}$ .

*Решение.*

1) По следствию закона Гесса рассчитаем энтальпию реакции:

$$\begin{aligned}\Delta H &= 4 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{HCl}(\text{г})) - 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = 4 \cdot (-92,3) - 2 \cdot (-241,84) = \\ &= -369,2 + 483,68 = 114,48 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

2) Из первого закона термодинамики известно, что внутренняя энергия  $\Delta U$  и энтальпия  $\Delta H$  связаны между собой соотношением

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T,$$

где  $\Delta n$  – изменение числа моль газообразных продуктов реакции и исходных веществ ( $\Delta n = \sum n_{(\text{прод})} - \sum n_{(\text{исх})}$ ).

Изменение числа моль газообразных продуктов реакции и исходных веществ в реакции равно единице ( $\Delta n = 5 - 4 = 1$ ), следовательно, изменение внутренней энергии в данной реакции равно:

$$\Delta U = 114,48 - 1 \cdot 8,3144 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = 112,0 \text{ кДж.}$$

Таким образом, внутренняя энергия при протекании реакции увеличилась на 112,0 кДж.

**Пример 4.** Определите изменение внутренней энергии при испарении 250 г воды при 20 °С, допуская, что пары воды подчиняются законам идеальных газов. Объемом жидкости по сравнению с объемом пара можно пренебречь. Удельная теплота (энтальпия) парообразования воды равна 2451 Дж/г.

*Решение.* В случае испарения воды  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{г})$  изменение числа моль **газообразных** веществ в ходе процесса  $\Delta n = 1$ . Энтальпия образования 1 моль пара воды равна:

$$\Delta H = 2451 \text{ Дж/г} \cdot 18 \text{ г/моль} = 44118 \text{ Дж/моль, или } 44,12 \text{ кДж/моль.}$$

1) Вычисляем количество вещества (моль) испаряющейся воды:

$$n = \frac{250}{18} = 13,89 \text{ моль.}$$

2) Изменение внутренней энергии (уравнение из предыдущего примера) в процессе испарения 13,89 моль воды составляет:

$$\Delta U = (44,12 - 1 \cdot 8,314 \cdot 293 \cdot 10^{-3}) 13,89 = 579,0 \text{ кДж.}$$

Таким образом, внутренняя энергия системы увеличилась на 579,0 кДж.

**Пример 5.** Какое количество тепла выделяется при сжигании 1 м<sup>3</sup> водорода (объем измерен при н. у.) с образованием жидкой воды?

*Решение.* 1) Записываем уравнение реакции горения водорода:



Молярный объем водорода  $V(\text{H}_2) = 22,4$  л/моль; справочная величина стандартной энтальпии образования жидкой воды  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -285,3$  кДж/моль.

2) Из уравнения реакции следует, что на образование одного моль воды затрачивается 22,4 л водорода и при этом выделяется 285,3 кДж тепла. Для решения задачи составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{при сжигании } 22,4 \text{ л } \text{H}_2 \text{ выделяется } 285,3 \text{ кДж,} \\ 1000 \text{ л} \quad \quad \quad - \quad \quad \quad x; \\ x = 12745,5 \text{ кДж.} \end{array}$$

**Пример 6.** Определите энтальпию реакции гашения извести и вычислите, сколько тепла выделяется при получении одной тонны гашеной извести (условия стандартные).

*Решение.* 1) Записываем уравнение реакции и выписываем из справочных таблиц стандартные энтальпии образования веществ:

Реакция:	$\text{CaO}(\text{к}) +$	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) =$	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{к})$
$\Delta_f H^\circ,$ кДж/моль:	-635,5	-285,3	-986,6

2) По следствию из закона Гесса вычисляем энтальпию реакции:

$$\Delta_r H^\circ = -986,6 - (-635,5 - 285,3) = -986,6 + 920,8 = -65,8 \text{ кДж.}$$

3) Исходя из молярной массы гидроксида кальция (74 г/моль), составляем и решаем пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{при получении } 74 \text{ г } \text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ выделяется } 65,8 \text{ кДж,} \\ 106 \text{ г} \quad \quad \quad - \quad \quad \quad x; \\ x = 88919 \text{ кДж.} \end{array}$$

**Пример 7.** Исходя из значения энтальпии реакции:



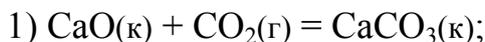
и стандартных энтальпий образования  $\text{CaO}$  (-635,5 кДж/моль) и  $\text{P}_2\text{O}_5$  (-1492,0 кДж/моль), определите стандартную энтальпию образования ортофосфата кальция.

*Решение.* Обозначаем стандартную энтальпию образования ортофосфата кальция символом  $x$  и находим ее по следствию закона Гесса:

$$-739,0 = x - [(-635,5) \cdot 3 + (-1492,0)], \quad x = -4136,5.$$

Таким образом,  $\Delta_f H^\circ(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{к})) = -4136,5$  кДж/моль.

**Пример 8.** Не проводя расчетов, определите знак  $\Delta S$  химических реакций:



*Решение.* Энтропия вещества является мерой беспорядка в расположении составляющих его частиц (молекул, атомов и т. д.). Кристаллические вещества, по сравнению с газообразными и жидкими, имеют упорядоченное строение, поэтому их энтропия намного меньше. В первой реакции из кристаллического и газообразного веществ образуется одно кристаллическое вещество, поэтому в ходе реакции происходит уменьшение энтропии ( $\Delta S < 0$ ). Во второй реакции из кристаллического вещества образуются, кроме кристаллического  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , газообразные  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , поэтому энтропия, т. е. беспорядок в системе, возрастает ( $\Delta S > 0$ ).

**Пример 9.** Удельная энтальпия плавления свинца 23040 Дж/кг. Температура плавления свинца 327,4 °С. Найдите изменение энтропии при плавлении 250 г свинца.

*Решение.* Изменение энтропии при переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое равно:

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

где  $\Delta H$  – энтальпия обратимого фазового превращения;  $T$  – абсолютная температура фазового превращения.

При определении изменения энтропии необходимо учесть массу вещества. Вычисляем энтальпию плавления 250 г свинца:

$$23040 \cdot 0,25 = 5760 \text{ Дж.}$$

Находим температуру плавления:

$$T = 327,40 + 273,15 = 600,55 \text{ К.}$$

Вычисляем изменение энтропии при плавлении 250 г свинца:

$$\Delta S = 5760/600,55 = 9,59 \text{ Дж/К.}$$

**Пример 10.** Вычислите изменение энтропии в ходе химической реакции (условия стандартные):



*Решение.* По справочным значениям стандартных энтропий графита, водорода и бензола вычисляем изменение энтропии в ходе реакции:

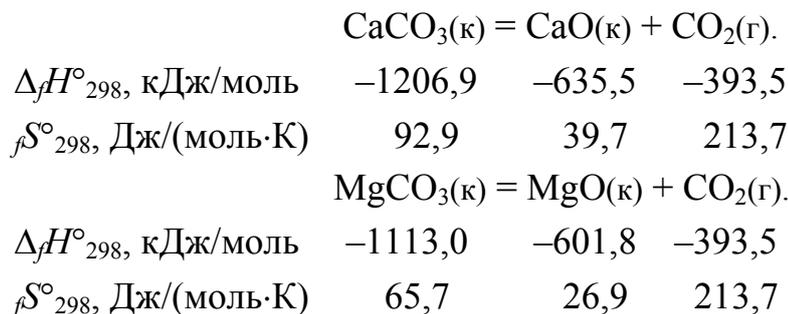
$$\Delta_r S^\circ = \sum_f S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - (2 \cdot \sum_f S^\circ(\text{C}) + 3 \cdot \sum_f S^\circ(\text{H}_2)),$$

$$\Delta_r S^\circ = 229,5 - (2 \cdot 5,7 + 3 \cdot 130,5),$$

$$\Delta_r S^\circ = -172,7 \text{ Дж/К.}$$

**Пример 11.** Вычислите энергии Гиббса при 600 °С для реакций разложения карбонатов кальция и магния и определите, какой из карбонатов разлагается при данной температуре.

*Решение.* 1) Записываем уравнения реакций и находим в справочной литературе термодинамические свойства веществ:



2) Вычисляем для первой реакции энтальпию, энтропию и энергию Гиббса по уравнению  $\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} - T \cdot \Delta_r S^\circ_{298}$  при  $T = 873 \text{ К}$ :

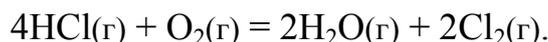
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{298} &= -393,5 + (-635,5) - (-1206,9) = 177,9 \text{ кДж.} \\ \Delta_r S^\circ_{298} &= 213,7 + 39,7 - 92,6 = 160,8 \text{ Дж/К, или } 0,1608 \text{ кДж/К.} \\ \Delta_r G^\circ_{873} &= 177,9 - 873 \cdot 0,1608 = 49,3 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

3) Проводим аналогичные вычисления для второй реакции:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{298} &= -393,5 + (-601,8) - (-1113,0) = 117,7 \text{ кДж.} \\ \Delta_r S^\circ_{298} &= 213,7 + 26,9 - 65,7 = 174,8 \text{ Дж/К, или } 0,1748 \text{ кДж/К.} \\ \Delta_r G^\circ_{873} &= 117,4 - 873 \cdot 0,1748 = -35,2 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Судя по знаку энергии Гиббса реакций, карбонат кальция не должен разлагаться ( $\Delta G > 0$ ), а реакция разложения карбоната магния при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  возможна ( $\Delta G < 0$ ).

**Пример 12.** Вычислите приблизительную температуру достижения состояния равновесия в закрытой системе для реакции



*Решение.* Исходя из второго закона термодинамики, температура, при которой достигается состояние равновесие, определяется по формуле:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S},$$

(при условии  $\Delta G = 0$ ).

Для точных расчетов значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  реакции должны быть взяты при температуре равновесного состояния. Но, по условию задачи, необходимо вычислить приблизительную температуру. Поэтому можно принять, что величины  $\Delta H$  и  $\Delta S$  не зависят от температуры и вычислить эти величины из стандартных (табличных) значений энтальпий образования и энтропий соединений, участвующих в реакции.

1) Выписываем из справочника термодинамические константы веществ:

Вещество	HCl(г)	O <sub>2</sub> (г)	H <sub>2</sub> O(г)	Cl <sub>2</sub> (г)
$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	-91,8	0	-241,8	0
${}_f S^\circ_{298}$ , Дж/(моль·К)	186,8	205,0	188,7	222,9

2) Вычисляем энтальпию реакции при стандартных условиях:

$$\Delta_r H^\circ = (-241,8) \cdot 2 - (-91,8) \cdot 4 = -116,4 \text{ кДж.}$$

3) Рассчитываем изменение энтропии в ходе реакции:

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= 2 \cdot 222,9 + 2 \cdot 188,7 - (205,0 - 4 \cdot 186,8) = -128,9 \text{ Дж/К} = \\ &= -0,1289 \text{ кДж/К.} \end{aligned}$$

4) Вычисляем температуру:

$$T = \frac{-116,4}{-0,1289} = 903 \text{ К, или } 630 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Таким образом, при  $T \approx 630 \text{ }^\circ\text{C}$  система находится в равновесии (прямая и обратная реакции равновероятны).

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. При взаимодействии 112 л азота (н. у.) с водородом выделяется 462 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение реакции и вычислите энтальпию образования аммиака.

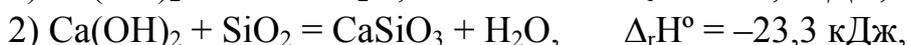
2. Вычислите, какое количество теплоты выделяется при сжигании 100 л CH<sub>4</sub>.

3. Не проводя расчетов, укажите, в какой из двух эндотермических реакций энтальпия больше и почему: 1) BaCO<sub>3</sub> = BaO + CO<sub>2</sub>; 2) MgCO<sub>3</sub> = MgO + CO<sub>2</sub>.

4. Не проводя вычислений, определите, как изменяется энтропия при протекании реакций: 1) MgO(к) + H<sub>2</sub> = Mg(к) + H<sub>2</sub>O(ж); 2) 3MnO<sub>2</sub>(к) = Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(к) + O<sub>2</sub>.

5. Вычислите энергию Гиббса при 500 °C для реакции NiO(к) + Pb(ж) = Ni(к) + PbO(к) и укажите, в каком направлении она может протекать при данной температуре.

6. Исходя из двух термохимических уравнений:

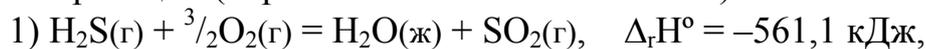


и не используя справочных данных, определите энтальпию реакции CaO + SiO<sub>2</sub> = CaSiO<sub>3</sub>.

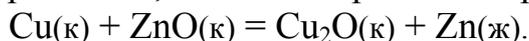
7. Активные металлы могут гореть в атмосфере углекислого газа. Вычислите энтальпию реакции:  $2\text{Mg}(\text{к}) + \text{CO}_2 = 2\text{Mg}(\text{к}) + \text{C}(\text{графит})$  и определите, какое количество теплоты выделится при сгорании 1 кг магния.

8. Вычислите температуру, начиная с которой в обратимой реакции  $\text{CaCO}_3(\text{к}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2$  прямое направление преобладает над обратным.

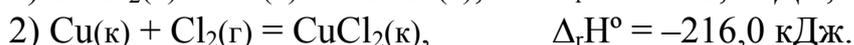
9. Исходя из термохимических уравнений 1 и 2, вычислите энтальпию третьей реакции (справочником не пользоваться):



10. Установите расчетом, может ли протекать при  $500^\circ\text{C}$  реакция:



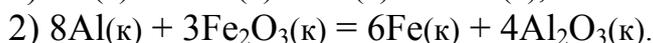
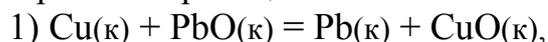
11. Исходя из двух термохимических уравнений (не используя справочных данных), определите стандартную энтальпию образования хлорида меди (I):



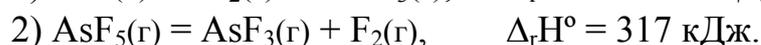
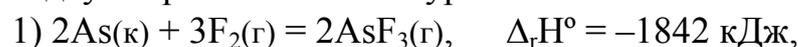
12. Получение железа из FeO с помощью углерода возможно по двум реакциям: 1)  $\text{FeO} + \frac{1}{2}\text{C}(\text{графит}) = \text{Fe} + \frac{1}{2}\text{CO}_2$ ; 2)  $\text{FeO} + \text{C}(\text{графит}) = \text{Fe} + \text{CO}$ . Какой процесс термодинамически более вероятен при  $1000 \text{ K}$ ?

13. Для определения энтальпии образования фторида кальция было взято 2,0 г кальция и достаточное количество фтора. В ходе реакции между ними выделился 61 кДж теплоты. Вычислите опытное значение энтальпии образования фторида кальция и погрешность опыта, если справочная величина равна  $-1214,6 \text{ кДж/моль}$ .

14. Вычислите энергию Гиббса и установите, в каком направлении могут протекать при  $25^\circ\text{C}$  реакции:

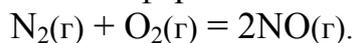


15. Исходя из двух термохимических уравнений:



определите энтальпию образования пентафторида мышьяка.

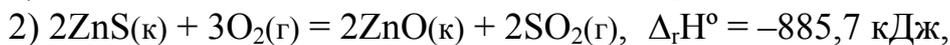
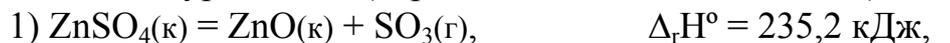
16. Рассчитайте, при какой минимальной температуре возможно получение оксида азота (II) из атмосферного азота и кислорода по реакции:



17. Определите энтальпию реакции разложения пероксида водорода на воду и кислород, используя два термохимических уравнения и не используя справочных данных:

- 1)  $\text{SnCl}_2(\text{p}) + 2\text{HCl}(\text{p}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{p}) = \text{SnCl}_4(\text{p}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}), \Delta_r H^\circ = -393,3 \text{ кДж},$   
2)  $\text{SnCl}_2(\text{p}) + 2\text{HCl}(\text{p}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{SnCl}_4(\text{p}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}), \Delta_r H^\circ = -296,6 \text{ кДж}.$

18. Вычислите энтальпию образования сульфата цинка, исходя из термохимических уравнений (справочником не пользоваться):



19. При каких температурах преобладающую роль в определении величины  $\Delta G^\circ_T$  и направления реакции играет энтальпийный, а при каких температурах – энтропийный фактор?

20. В 19-м столетии при определении направления реакций руководствовались правилом Бертелло – Томсена: самопроизвольно протекают все экзотермические реакции. С какими оговорками это правило применяется в наше время?

## Глава 8

# ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

По теме «Химическое равновесие» необходимо знать и уметь следующее.

1. Приводить примеры обратимых реакций, знать термодинамические признаки химического равновесия, записывать выражение закона действующих масс для равновесия обратимых реакций.

2. Объяснять состояние химического равновесия с позиций химической кинетики.

3. Вычислять исходную концентрацию реагентов при известных равновесных концентрациях реагентов и продуктов; вычислять равновесную концентрацию всех веществ при известной исходной концентрации реагентов и степени их превращения в продукты.

4. Вычислять константу равновесия при известных равновесных концентрациях реагентов и продуктов или вычисленных по п. 2.

5. Вычислять константу равновесия по энергии Гиббса реакции.

6. Вычислять температуру, при которой константа равновесия равна единице.

7. Устанавливать по принципу Ле Шателье направление смещения химического равновесия при изменении условий проведения реакции.

### ПРИМЕРЫ ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАДАНИЙ

**Пример 1.** При синтезе аммиака  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  равновесие установилось при следующих концентрациях взаимодействующих веществ (моль/л):  $[\text{N}_2] = 2,5$ ;  $[\text{H}_2] = 1,8$ ;  $[\text{NH}_3] = 3,6$ . Вычислите константу равновесия этой реакции и исходные концентрации азота и водорода.

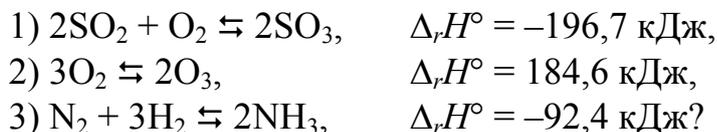
**Решение.** Вычисляем константу равновесия реакции (поскольку даны равновесные *концентрации*, константа имеет индекс «с»):

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

Исходные концентрации азота и водорода находим на основе уравнения реакции. На образование 2 моль  $\text{NH}_3$  расходуется 1 моль азота, следовательно, на образование 3,6 моль аммиака потребовалось 1,8 моль азота. Учитывая равновесную концентрацию азота, находим его исходную концентрацию:  $2,5 + 1,8 = 4,3$  моль/л. На образование 2 моль  $\text{NH}_3$  необходимо израсходовать 3 моль  $\text{H}_2$ , следовательно, для получения 3,6 моль  $\text{NH}_3$  требуется 5,4 моль; исходная концентрация водорода была  $1,8 + 5,4 =$

= 7,2 моль/л. Таким образом, реакция начиналась при молярных концентрациях 4,3 (N<sub>2</sub>) и 7,2 (H<sub>2</sub>).

**Пример 2.** В каком направлении смещается равновесие приведенных реакций при повышении температуры и общего давления в системе:



*Решение.* Согласно принципу Ле Шателье, при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса: для первой и третьей реакций – в сторону образования реагентов, а для второй – в сторону образования продуктов. При повышении общего давления равновесие всех реакций, судя по суммам коэффициентов в левой и правой частях уравнений, смещается в сторону образования продуктов (вправо), которые занимают меньший объем по сравнению с реагентами.

**Пример 3.** Равновесие реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л):  $[\text{NO}] = 0,5$ ;  $[\text{O}_2] = 0,7$ ;  $[\text{NO}_2] = 2,1$ . Как изменятся скорости прямой и обратной реакций, если в системе уменьшить общее давление в 2 раза? Произойдет ли при этом смещение равновесия реакции?

*Решение.* До уменьшения давления в системе выражения для скоростей прямой и обратной реакций (обе реакции являются формально простыми) можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \vec{v} &= k_1 \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2) = k_1 \cdot (0,5)^2 \cdot 0,7 = 0,175 \cdot k_1; \\ \overleftarrow{v} &= k_2 \cdot c^2(\text{NO}_2) = k_2 \cdot (2,1)^2 = 4,41 \cdot k_2. \end{aligned}$$

При уменьшении давления в 2 раза концентрация всех реагирующих веществ уменьшается также в 2 раза, так как общий объем системы увеличивается в 2 раза (закон Бойля–Мариотта). Тогда:

$$\vec{v} = k_1 \cdot (0,5/2)^2 \cdot (0,7/2) = 0,0219 \cdot k_1; \quad \overleftarrow{v} = k_2 \cdot (2,1/2)^2 = 1,1025 \cdot k_2.$$

В результате уменьшения давления скорости прямой и обратной реакций уменьшились 8 раз и 4 раза, соответственно:

$$\frac{\vec{v}}{\vec{v}_1} = \frac{0,175k_1}{0,0219k_1} = 8; \quad \frac{\overleftarrow{v}}{\overleftarrow{v}_1} = \frac{4,41k_2}{1,1025k_2} = 4.$$

Таким образом, скорость обратной реакции будет в 2 раза больше, чем прямой, поэтому произойдет смещение равновесия в сторону разложения NO<sub>2</sub>. Вывод, полученный путем вычисления скоростей реакций, согласуется с качественным правилом Ле Шателье (проверьте).

**Пример 4.** Реакция протекает по уравнению  $A + B \rightleftharpoons 2D$  (уравнение записано в общем виде). Определите равновесные концентрации всех веществ, если исходные концентрации веществ А и В равны 0,5 моль/л и 0,7 моль/л, а константа равновесия реакции  $K_c = 50$ .

*Решение.* К моменту равновесия концентрации веществ А и В понизятся, а концентрация вещества D увеличится. Согласно уравнению реакции, на каждый моль веществ А и В образуется 2 моль вещества D; поэтому, если понижение концентрации веществ А и В обозначить через  $x$  моль, то увеличение концентрации вещества D будет равно  $2x$  моль. Равновесные концентрации веществ будут равны:

$$[A] = (0,5 - x) \text{ моль/л}; \quad [B] = (0,7 - x) \text{ моль/л}; \quad [D] = 2x \text{ моль/л}.$$

Подставив эти величины в выражение константы равновесия

$$K_c = \frac{[D]^2}{[A] \cdot [B]} = \frac{4x^2}{(0,5 - x)(0,7 - x)} = \frac{4x^2}{0,35 - 1,2x + x^2} = 50;$$

получаем квадратное уравнение:

$$46x^2 - 60x + 17,5 = 0.$$

Решая это уравнение, получаем два значения  $x$ :  $x_1 = 0,86$ ;  $x_2 = 0,44$ . По условию задачи справедливо значение  $x_2$ . Отсюда равновесные концентрации веществ равны:

$$c_A = 0,5 - 0,44 = 0,06 \text{ моль/л},$$

$$c_B = 0,7 - 0,44 = 0,26 \text{ моль/л},$$

$$c_D = 0,44 \cdot 2 = 0,88 \text{ моль/л}.$$

**Пример 5.** Химическое равновесие в реакции  $\text{COCl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$  установилось при следующих концентрациях веществ (моль/л):  $\text{COCl}_2 - 0,1$ ,  $\text{CO} - 0,2$ ,  $\text{Cl}_2 - 0,15$ . В равновесную систему ввели 0,01 моль/л хлора. Определите новые равновесные концентрации веществ.

*Решение.* 1) Находим константу равновесия до добавления хлора:

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{0,2 \cdot 0,15}{0,1} = 0,3.$$

2) Добавление хлора вызовет смещение равновесия в сторону исходного вещества (протекания обратной реакции), т. е. уменьшение концентраций хлора и CO и увеличение концентрации  $\text{COCl}_2$ . Уменьшение концентрации хлора с момента сдвига равновесия до установления нового равновесия обозначим  $x$ . Тогда новые равновесные концентрации веществ (моль/л) будут равны:

$$[\text{Cl}_2]' = (0,15 + 0,01) - x = 0,16 - x; \quad [\text{CO}]' = 0,2 - x; \quad [\text{COCl}_2]' = 0,1 + x.$$

3) Константа равновесия от концентрации не зависит, то есть ее значение останется прежним. Это позволяет вычислить  $x$  и новые равновесные концентрации веществ:

$$0,3 = \frac{(0,16 - x) \cdot (0,2 - x)}{0,1 + x}; \quad x = 0,05;$$

$$[\text{Cl}_2]' = (0,15 + 0,01) - 0,05 = 0,11 \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}]' = 0,2 - 0,05 = 0,15 \text{ моль/л};$$

$$[\text{COCl}_2]' = 0,1 + 0,05 = 0,15 \text{ моль/л}.$$

**Пример 6.** Для реакции  $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$  объемный состав реакционной смеси в момент равновесия при температуре 2273 К был следующим: 88,72 %  $\text{CO}_2$ ; 7,52 %  $\text{CO}$ ; 3,76 %  $\text{O}_2$ . Найдите константы равновесия  $K_p$  и  $K_c$  для этой реакции, если общее давление в системе равно 101325 Па.

*Решение.* Для реакций, протекающих между газами, константу равновесия удобно вычислять, пользуясь равновесными парциальными давлениями реагирующих веществ (поэтому обозначение константы имеет нижний индекс « $p$ »):

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2}.$$

Определяем парциальные давления  $p_i$  реагирующих газов по формуле  $p_i = P_o \cdot \varphi_i$ , где  $P_o$  – общее давление,  $\varphi_i$  – объемная доля газа:

$$p(\text{CO}_2) = 101325 \cdot 0,8872 = 0,8990 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$p(\text{CO}) = 101325 \cdot 0,0752 = 0,0762 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$p(\text{O}_2) = 101325 \cdot 0,0376 = 0,0381 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Вычисляем константу равновесия  $K_p$ :

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

Из уравнения состояния идеального газа  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$  выражаем давление:

$$P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = c \cdot R \cdot T.$$

Подставляем полученное выражение в уравнение для расчета  $K_p$  и выносим общий множитель  $(R \cdot T)$ :

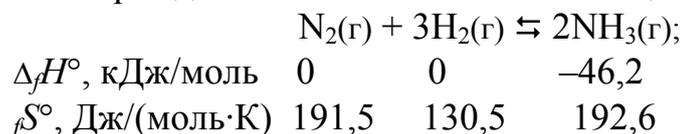
$$K_p = \frac{[\text{CO}]^2 \cdot (RT)^2 \cdot [\text{O}_2] \cdot (RT)}{[\text{CO}_2]^2 \cdot (RT)^2} = \frac{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{CO}_2]^2} \cdot (RT) = K_c \cdot (RT)^{\Delta \nu},$$

где  $\Delta \nu$  – разность между числом моль газообразных веществ в правой и левой частях уравнения:  $\Delta \nu = \sum \nu_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}}$ ;  $\Delta \nu = 3 - 2 = 1$ . Из полученного уравнения рассчитываем значение  $K_c$ :

$$K_c = \frac{27,35}{8,314 \cdot 2273} = 1,44 \cdot 10^{-3}.$$

**Пример 7.** Вычислите константу равновесия обратимой реакции синтеза аммиака при 298 К и 1000 К и сделайте вывод.

*Решение.* 1) Записываем уравнение реакции и выписываем из справочника термодинамические константы веществ:



2) Вычисляем изменение энтальпии и энтропии в ходе реакции:

$$\Delta_r H^\circ = (-46,2) \cdot 2 = -92,4 \text{ кДж.}$$

$$\Delta_r S^\circ = 192,6 \cdot 2 - 130,5 \cdot 3 - 191,5 = -207,8 \text{ Дж/К} = -0,2078 \text{ кДж/К.}$$

3) Вычисляем энергию Гиббса при заданных температурах:

$$\Delta_r G^\circ_{298} = -92,4 + 0,2078 \cdot 298 = -30,5 \text{ кДж.}$$

$$\Delta_r G^\circ_{1000} = -92,4 + 0,2078 \cdot 1000 = 115,4 \text{ кДж.}$$

4) По соотношению (уравнение изотермы Вант-Гоффа)

$$\Delta_r G_T = -R \cdot T \cdot \ln K_p = -2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_p = -19,12 \cdot T \cdot \lg K_p$$

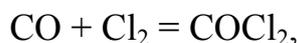
вычисляем  $\lg K_p$ , а затем константы равновесия:

$$\lg K_{p,298} = 30500 / (19,12 \cdot 298) = 5,85, \quad K_{p,298} = 2,2 \cdot 10^5.$$

$$\lg K_{p,1000} = -115400 / (19,12 \cdot 1000) = -6,03, \quad K_{p,1000} = 1 \cdot 10^{-6}.$$

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что при 298 К реакция идет в сторону образования аммиака, а при 1000 К – в сторону его разложения. Следовательно, увеличение температуры приводит к снижению выхода аммиака. Тем не менее, синтез аммиака в промышленности проводят при  $\approx 400$  °С (673 К), так как при низких температурах очень мала скорость реакции. При этом для увеличения выхода аммиака повышают давление, которое способствует смещению равновесия вправо в соответствии с принципом Ле Шателье.

**Пример 8.** Рассчитайте изменение энергии Гиббса при 700 К для реакции



если константа равновесия реакции  $K_p$  при этой температуре равна  $1,0685 \cdot 10^{-4}$ . Парциальные давления всех веществ одинаковы и равны 101325 Па.

*Решение.* Взаимосвязь  $\Delta_r G$  и  $K_p$  реакции  $A + B = D + E$  в общем виде выражается уравнением изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta_r G = 2,303 \cdot RT \left( \lg \frac{p_D p_E}{p_A p_B} - \lg K_p \right).$$

Под логарифмом должна быть безразмерная величина (требование согласования размерностей всех величин в уравнении), поэтому парциальные давления нужно перевести в доли единицы, иначе в скобках получится выражение  $\lg\{P^{-1}\}$  (т. к. по условию в левой части уравнения находится два вещества, а в правой – одно). Для этого представим парциальные давления каждого компонента как  $1/3$ :

$$P_i/P_o = 101325/(101325+101325+101325) = 1/3.$$

$$\Delta_r G_{700} = 2,303 \cdot 8,314 \cdot 700 (\lg 0,333 - \lg 1,0685 \cdot 10^{-4}) =$$

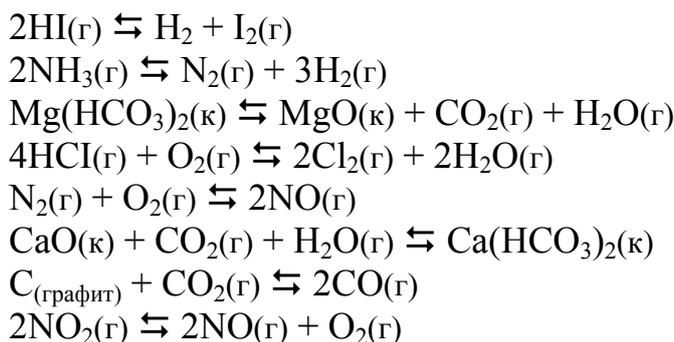
$$= 13403,65 (\lg 0,333 - \lg 1,0685 \cdot 10^{-4}) = 13403,65 \cdot \lg \frac{0,333}{1,0685 \cdot 10^{-4}} =$$

$$= 33375 \text{ Дж/моль или } 33,375 \text{ кДж/моль.}$$

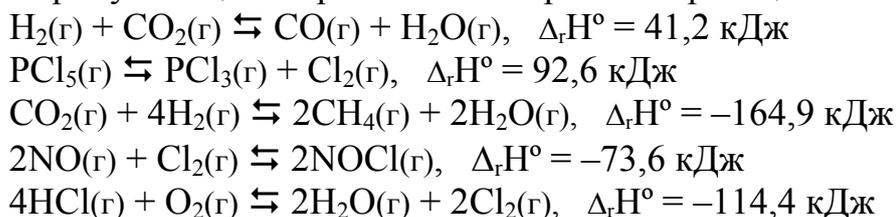
Так как  $\Delta_r G > 0$ , то прямая реакция  $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$  при 700 К невозможна.

### ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Запишите выражения для констант химического равновесия обратимых реакций:



2. В какую сторону смещается равновесие обратимой реакции



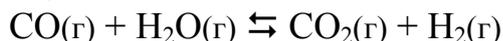
а) при повышении давления; б) при повышении температуры; в) при увеличении концентрации всех реагирующих веществ в 2 раза?

3. По термодинамическим данным вычислите константу равновесия реакции



при 300 К и 1000 К и сделайте вывод о влиянии температуры на ее величину. Согласуется ли он с принципом Ле Шателье?

4. В обратимой реакции



исходные концентрации оксида углерода (II) и паров воды были равны 0,08 моль/л. К моменту установления равновесия концентрация CO уменьшилась на 25 %. Рассчитайте равновесные концентрации остальных газов и вычислите константу равновесия реакции.

5. По термодинамическим данным вычислите константу равновесия реакции  $2\text{NO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$  при 0 °С и 27 °С и сделайте вывод о влиянии температуры на состояние равновесия. Согласуется ли он с принципом Ле Шателье?

6. Определите равновесную концентрацию водорода в реакции



если исходная концентрация йодоводорода была равна 0,55 моль/л, а константа равновесия равна 0,12.

7. При некоторой температуре константа равновесия реакции разложения молекулярного хлора на атомы равна  $4,2 \cdot 10^{-4}$ . Чему равна степень разложения хлора на атомы (в %) при его начальной концентрации 0,04 моль/л?

8. При некоторой температуре константа равновесия реакции



равна 0,26, равновесная концентрация  $\text{NO}_2$  при этом равна 0,28 моль/л. Определите равновесную и исходную концентрации  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

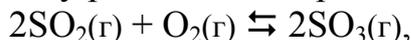
9. Пентахлорид фосфора при нагревании разлагается по реакции:



При некоторой температуре константа равновесия равна 125. Сколько процентов  $\text{PCl}_5$  разлагается при этой температуре, если его начальная концентрация равна 0,3 моль/л?

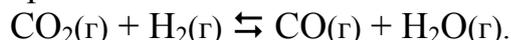
10. При нагревании диоксида азота в закрытом сосуде равновесие реакции  $2\text{NO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$  установилось при концентрации  $\text{NO}_2$ , равной 0,8 моль/л, оксида азота – 2,2 моль/л, кислорода – 1,1 моль/л. Определите константу равновесия и исходную концентрацию  $\text{NO}_2$ .

11. Определите константу равновесия обратимой реакции



если равновесная концентрация  $\text{SO}_3$  равна 0,04 моль/л, а исходные концентрации  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  равны 1 моль/л и 0,8 моль/л, соответственно.

12. При нагревании смеси углекислого газа и водорода в закрытом сосуде устанавливается равновесие:



Константа равновесия этой реакции при некоторой температуре равна 1. Сколько процентов  $\text{CO}_2$  превращается в CO, если в исходной смеси концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  равны 1 моль/л и 2 моль/л, соответственно?

13. Константа равновесия реакции



при 500 °С равна  $2,64 \cdot 10^{-2}$ . Какая часть пентахлорида фосфора разлагается при этой температуре (в % от стехиометрического) при его исходной концентрации 1 моль/л?

14. При нагревании дихлорид-диоксид серы (хлорид сульфурила) разлагается по обратимой реакции:



При некоторой температуре константа равновесия равна 0,025. Определите, сколько процентов  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  разлагается, если в начале его было взято 1 моль в закрытом сосуде емкостью 20 литров.

## Глава 9

# ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

По теме «Основы химической кинетики» необходимо знать и уметь следующее.

1. Объяснять предмет химической кинетики и ее соотношение с химической термодинамикой.

2. Знать классификацию реакций на гомогенные и гетерогенные; простые и сложные; последовательные, параллельные и цепные; моно-, би- и тримолекулярные; приводить примеры соответствующих реакций.

3. Знать закон действующих масс для скорости реакций, записывать кинетические уравнения реакций; для сложных реакций различать кинетический порядок и молекулярность реакции.

4. Устанавливать кинетический порядок реакции по зависимости ее скорости от концентрации реагентов, вычислять константу скорости реакции по данным о зависимости ее скорости от концентрации реагентов.

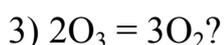
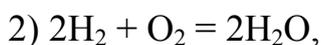
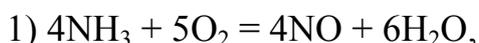
5. Объяснять физический смысл энергии активации и причину увеличения скорости реакции при повышении температуры; знать правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса, проводить по ним прямые и обратные расчеты.

6. Объяснять сущность катализа и общую причину увеличения скорости реакций при использовании катализаторов, приводить примеры каталитических реакций.

7. Вычислять увеличение скорости или константы скорости реакции при использовании катализаторов (при известных значениях энергии активации без использования и при использовании катализатора).

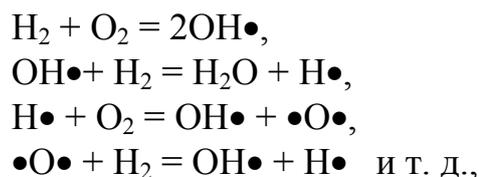
### ПРИМЕРЫ ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАДАНИЙ

**Пример 1.** Какая реакция между газообразными веществами является сложной:

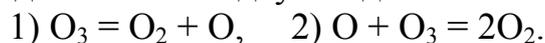


*Решение.* Безусловно, **сложной** является первая реакция, так как одновременное столкновение девяти молекул реагентов невозможно. Одновременное столкновение трех молекул во второй и двух молекул в третьей реакции возможно, но исследованиями установлено, что эти реакции также относятся к сложным.

Вторая протекает как **цепная** с участием радикалов:

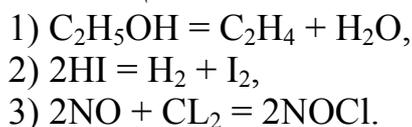


а третья – как **последовательная** двухстадийная:

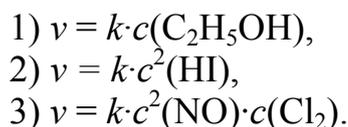


Этот пример показывает, что по химическому уравнению отличить **простую** (одностадийную) реакцию от **сложной** (многостадийной) невозможно, так как уравнение реакции отражает ее **стехиометрию**, а не **механизм**.

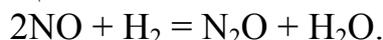
**Пример 2.** Напишите кинетические уравнения простых реакций между газообразными веществами:



*Решение.*

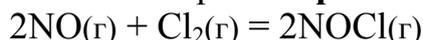


**Пример 3.** Определите частные и общий порядки **простой** реакции между газообразными веществами:



*Решение.* Кинетический порядок этой реакции по оксиду азота (II) равен двум, по водороду – единице, а общий порядок равен трем, что совпадает с молекулярностью реакции.

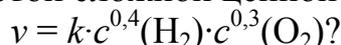
**Пример 4.** Как изменяется скорость **простой** реакции



при увеличении концентрации только оксида азота (II) в три раза; только хлора в три раза; при одновременном увеличении концентраций обоих веществ в три раза?

*Решение.* Кинетический порядок этой реакции по оксиду азота (II) равен двум а по хлору – единице. Поэтому при увеличении концентрации хлора в три раза скорость реакции увеличивается также в три раза, а при таком же увеличении концентрации по скорости реакции увеличивается уже в 9 раз. При одновременном увеличении концентрации обоих веществ в три раза скорость реакции увеличивается в 27 раз.

**Пример 5.** Реакцию  $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$  провели сначала при одном давлении, а затем при давлении в 10 раз большем. Как изменилась скорость реакции во втором опыте по сравнению с первым, если кинетическое уравнение этой сложной цепной реакции имеет вид



*Решение.* Увеличение давления газов пропорционально увеличивает их концентрацию (уравнение Менделеева-Клапейрона). Следовательно, скорость реакции увеличивалась в  $10^{0,7}$ , то есть в 5 раз.

**Пример 6.** Простая реакция между веществами А и В протекает по уравнению  $2A + B = C$ ; концентрация вещества А равна 0,6 моль/л, а вещества В – 0,5 моль/л. Константа скорости реакции равна  $0,5 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Вычислите скорость химической реакции в начальный момент и в тот момент, когда в реакционной смеси останется 45 % вещества В.

*Решение.* Согласно **закону действующих масс** скорость простой реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам:

$$v = k \cdot c_A^2 \cdot c_B.$$

Вычисляем скорость реакции в начальный момент:

$$v_1 = 0,5 \cdot 6^2 \cdot 5 = 90,0 \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{л}^{-1}.$$

По истечении некоторого времени в реакционной смеси останется 45 % вещества В, то есть его концентрация станет равной 2,25 моль/л ( $5 \cdot 0,45$ ). Значит, концентрация вещества В уменьшилась на 2,75 моль/л ( $5,0 - 2,25$ ). Так как вещества А и В взаимодействуют между собой в соотношении 2:1 (см. уравнение реакции), то концентрация вещества А уменьшилась на 5,5 моль/л ( $2,75 \cdot 2$ ) и стала равной 0,5 моль/л ( $6,0 - 5,5$ ). Следовательно, в тот момент, когда в смеси останется 45 % вещества В, скорость реакции станет равной

$$v_2 = 0,5 \cdot (0,5)^2 \cdot 2,25 = 0,28 \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{л}^{-1}.$$

**Пример 7.** Вычислите энергию активации некоторой реакции, константа скорости которой равна 83,9 при 600 К и 407,0 при 640 К.

*Решение.* 1) Записываем **уравнение Аррениуса** в общем виде для двух констант скоростей:

$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R T_1}}, \quad k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R T_2}}.$$

2) Для того чтобы избавиться от неизвестной величины предэкспоненциального множителя (А), делим большую константу скорости ( $k_2$ ) на меньшую ( $k_1$ ):

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_a}{R T_2} + \frac{E_a}{R T_1}} = e^{\frac{E_a(T_2 - T_1)}{R T_1 T_2}}.$$

3) Полученное выражение логарифмируем и выражаем из него энергию активации:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{R T_1 T_2}; \quad E_a = \frac{R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{2,3 R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}.$$

4) Вычисляем логарифм отношения данных констант скоростей:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{407,0}{83,9} = \lg 4,851 = 0,6858 \approx 0,686.$$

5) Вычисляем энергию активации:

$$E_a = \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 600 \cdot 640}{40} \cdot 0,686 = 126060 \text{ Дж/моль} \approx 126 \text{ кДж/моль}.$$

**Пример 8.** Как изменяется скорость реакции при увеличении температуры на 40 градусов, если температурный коэффициент реакции равен трем?

*Решение.* Задача решается по **правилу Вант-Гоффа**:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 3^{\frac{40}{10}} = 3^4 = 81.$$

Таким образом, скорость реакции увеличивается в 81 раз.

**Пример 9.** Найдите температурный коэффициент скорости реакции разложения муравьиной кислоты на  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в присутствии катализатора, если константа скорости этой реакции при 413 К равна  $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , а при 458 К  $9,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

*Решение.* Температурный коэффициент реакции определяем, пользуясь правилом Вант-Гоффа:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}; \quad \lg \frac{k_{458}}{k_{413}} = \frac{458 - 413}{10} \lg \gamma; \quad \lg \frac{9,2 \cdot 10^{-3}}{5,5 \cdot 10^{-4}} = 4,5 \lg \gamma;$$

$$\lg 16,7 = 4,5 \lg \gamma;$$

$$\lg \gamma = \frac{\lg 16,7}{4,5} = \frac{1,227}{4,5} = 0,2717;$$

$$\gamma = 1,865.$$

**Пример 8.** При 500 К реакция заканчивается за 10 с. Сколько времени длится эта реакция при 400 К, если температурный коэффициент равен 2,3?

*Решение.* Продолжительность протекания реакции обратно пропорциональна ее скорости, поэтому правило Вант-Гоффа в данном случае можно записать формулой:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

из которой выражаем и вычисляем  $\tau_2$ :

$$\tau_2 = \tau_1 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 10 \cdot 2,3^{\frac{500 - 400}{10}} = 10 \cdot 2,3^{10} = 41550 \text{ с, или } 11 \text{ ч } 32 \text{ мин } 30 \text{ с}.$$

**Пример 9.** Реакция  $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$  характеризуется энергией активации 184 кДж/моль без катализатора и 59 кДж/моль в присутствии платинового катализатора. Во сколько раз ускоряется разложение йодоводорода в присутствии катализатора при 25 °С?

*Решение.* 1) Обозначим константу скорости реакции и энергию активации в отсутствие катализатора  $k$  и  $E_a$ , а в присутствии катализатора  $k'$  и  $E'_a$ . Запишем уравнение Аррениуса для  $k$  и  $k'$ :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}; \quad k' = A \cdot e^{-\frac{E'_a}{RT}}.$$

2) Разделим большее значение константы скорости на меньшее и полученное выражение прологарифмируем:

$$\frac{k'}{k} = e^{\frac{E_a - E'_a}{RT}}; \quad \ln \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{RT}; \quad 2,3 \lg \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{RT}.$$

3) Рассчитаем сначала логарифм отношения  $k_1:k_2$ , а затем само отношение констант:

$$\lg \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{2,3RT} = \frac{184000 - 59000}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = 22; \quad \frac{k'}{k} = 10^{22}.$$

**Пример 10.** Вычислите энергию активации некоторой химической реакции и предэкспоненциальный множитель, если константа скорости реакции при 273 и 280 К равна  $4,04 \cdot 10^{-5}$  и  $7,72 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , соответственно.

*Решение.* **Энергия активации** – минимальная избыточная энергия (по сравнению со значением средней энергии реагирующих молекул), которой должны обладать молекулы, чтобы реакция стала возможной. Такие молекулы называются активными. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$\frac{d \ln k}{d T} = \frac{E_a}{RT^2},$$

где  $E_a$  – энергия активации химической реакции,  $R$  – молярная газовая постоянная.

Интегрируя уравнение Аррениуса в пределах от  $T_1$  до  $T_2$ , получаем:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где  $k_{T_1}$  и  $k_{T_2}$  – константы скорости химической реакции при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , соответственно.

Таким образом, если известны константы скорости реакции при двух температурах, то можно рассчитать энергию активации реакции:

$$E_a = \frac{R \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} T_1 T_2}{T_2 - T_1}, \quad E_a = \frac{8,314 \ln \frac{7,72}{4,04} 273 \cdot 280}{280 - 273} = 58740 \text{ кДж/моль}.$$

При интегрировании получаем уравнение Аррениуса в известном виде

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

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель.

Предэкспоненциальный множитель можно рассчитать по значению константы скорости реакции при любой из двух температур,

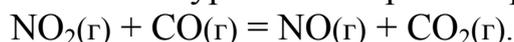
$$A = k : e^{\frac{E_a}{RT}};$$

$$A = 4,04 \cdot 10^{-5} : e^{\frac{58740}{8,314 \cdot 273}} = 7,012 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}.$$

Предэкспоненциальный множитель выражают в тех же единицах, что и константу скорости химической реакции.

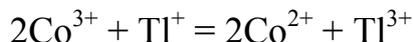
### ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Напишите кинетические уравнения простых реакции:



Как изменяется ее скорость при увеличении давления в 4 раза?

2. Для реакции

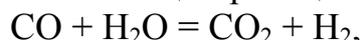


получена следующая зависимость скорости реакции от концентрации ионов в растворе:

концентрация $\text{Co}^{3+}$ , моль/л	0,1	0,3	0,4	0,3	0,3
концентрация $\text{Ti}^+$ , моль/л	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3
скорость (усл. ед.)	1	3	4	6	9

Выведите кинетическое уравнение этой реакции.

3. Определите энергию активации реакции

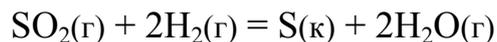


константа скорости которой при 288 К и 313 К равна  $3,1 \cdot 10^{-4}$  и  $8,2 \cdot 10^{-3}$ .

4. Покажите графически, как зависит скорость реакции от температуры. Как называется эта зависимость?

Как изменяется ее скорость при увеличении давления в 2 раза?

5. Скорость реакции



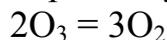
зависит от давления  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2$  следующим образом:

давление $\text{SO}_2$ (усл. ед.)	200	50	200	100	200
давление $\text{H}_2$ (усл. ед.)	50	200	100	200	200
скорость (усл. ед.)	35	35	70	70	140

Выведите кинетическое уравнение этой реакции.

6. Константа скорости некоторой химической реакции равна  $5,88 \cdot 10^{-4}$  при  $120^\circ\text{C}$  и  $6,7 \cdot 10^{-2}$  при  $170^\circ\text{C}$ . Определите температурный коэффициент скорости этой реакции.

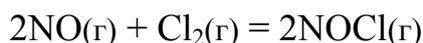
7. Разложение озона на кислород по уравнению



характеризуется энергией активации  $100$  кДж/моль. Чему равна константа скорости этой реакции при  $100^\circ\text{C}$ , если при  $0^\circ\text{C}$  она равна  $2 \cdot 10^{-2}$ ?

8. Какие молекулы в химической кинетике называются активными? Чем активные молекулы отличаются от неактивных?

9. Скорость реакции



в трех опытах имеет следующие значения:

давление NO (атм.)	0,5	1,0	0,5
давление Cl <sub>2</sub> (атм.)	0,5	1,0	1,0
скорость (усл. ед.)	5	40	10

Выведите кинетическое уравнение этой реакции.

10. Энергия активации реакции



равна  $192$  кДж/моль, а константа скорости при  $556$  К составляет  $3,5 \cdot 10^{-7}$ . Определите константу скорости при  $800$  К.

11. Приведены стехиометрическое и кинетическое уравнения реакции:



Какая это реакция – простая или сложная? Как изменится ее скорость при уменьшении концентрации NO и H<sub>2</sub> в 4 раза?

12. Для реакции  $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$  определена скорость при различных давлениях реагирующих газов:

давление NO (усл. ед.)	10	10	30
давление O <sub>2</sub> (усл. ед.)	10	20	20
скорость (усл. ед.)	25	50	450

Выведите кинетическое уравнение этой реакции.

13. При повышении температуры на  $50$  градусов скорость реакции возросла в  $1200$  раз. Вычислите температурный коэффициент реакции.

14. Константа скорости реакции



при  $673$  К равна  $2,2 \cdot 10^{-4}$ , а при  $973$  К равна  $8,33$ . Определите энергию активации этой реакции.

15. Чем объясняется влияние катализаторов на скорость химических реакций?

16. Кинетический порядок реакции



равен единице. Как изменится ее скорость при увеличении давления в  $5$  раз?

17. Термическое разложение уксусного альдегида происходит по уравнению



При 800 К получены следующие данные по зависимости скорости реакции от концентрации альдегида:

$C_{\text{M}}(\text{CH}_3\text{CHO})$ , моль/л	0,2	0,4	0,6	0,8
$v \cdot 10^6$ , моль/л·с	1,8	7,2	16,2	28,8

Выведите кинетическое уравнение этой реакции.

18. На сколько градусов необходимо повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 64 раза, если температурный коэффициент скорости этой реакции равен 2?

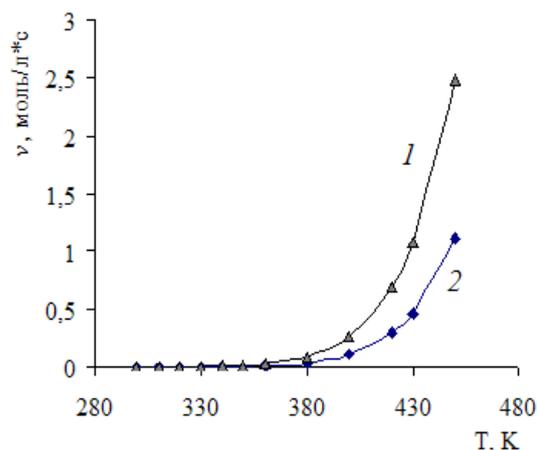
19. Энергия активации реакции



равна 184 кДж/моль без катализатора и 107 кДж/моль в присутствии катализатора (золота). Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии катализатора при одной и той же температуре, например при 127 °С?

20. В качестве катализатора часто применяется никель Ренея (по имени автора патента). Его получают сплавлением никеля с алюминием с последующим удалением алюминия из сплава при помощи щелочи. Объясните, в чем состоит смысл такой технологии.

21. Зависимости скоростей двух реакций от температуры показаны на рисунке. Как соотносятся энергии активации этих реакций?



# Раздел IV

## РАСТВОРЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

### Глава 10

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСТВОРОВ И СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ

По теме «Общая характеристика растворов и способы выражения их концентрации» необходимо знать и уметь следующее.

1. Знать типы дисперсных систем и приводить их примеры в природе и технике.
2. Объяснять и рассчитывать тепловые эффекты процессов растворения и гидратации.
3. Проводить расчеты по растворимости веществ.
4. Знать названия, обозначения, определения шести способов выражения концентрации растворов: массовая доля, молярная, эквивалентная, титр, моляльность и мольная доля.
5. Проводить расчеты на переход от одного способа выражения концентрации к другому.
6. Проводить расчеты на приготовление раствора заданной концентрации методом растворения чистого вещества (твердого, жидкого, газообразного), разбавления водой данного раствора или выпаривания воды из данного раствора.
7. Вычислять концентрацию раствора, получаемого смешиванием двух растворов с известной концентрацией.
8. Вычислять массу или объем раствора, необходимого для проведения реакции и который можно получить при проведении реакции.
9. Знать закон эквивалентов для реакций в растворах, вычислять концентрацию раствора кислоты или щелочи по результатам основокислотного титрования.

#### ПРИМЕРЫ ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАДАНИЙ

**Пример 1.** К каким типам дисперсных систем можно отнести молоко, туман, взвесь глины в воде, пену для бритья, пенобетон, белок куриного яйца, сахарный сироп?

*Решение.* Дисперсные системы по виду дисперсных фаз, распределенных в дисперсионной среде, подразделяются на суспензии, золи

(твердая фаза в жидкости), эмульсии (жидкая в жидкой), аэрозоли, туманы (жидкая в газообразной), пены (газообразная в жидкой или твердой), дымы, пыли (твердая в газообразной).

Если частицы дисперсной фазы, распределенные в жидкости, являются молекулами или ионами, то такие системы относятся к истинным растворам. Системы с размерами частиц в несколько микрометров относятся к грубодисперсным. Системы с размерами частиц в несколько десятков нанометров относятся к коллоидным растворам.

Таким образом, приведенные в условии задания системы можно классифицировать следующим образом: молоко – эмульсия; туман – туман или аэрозоль; взвесь глины в воде – суспензия; пена для бритья, пенобетон – пены; белок куриного яйца – коллоидный раствор; сахарный сироп – истинный раствор.

**Пример 2.** При растворении 10 г гидроксида натрия в 250 г воды температура повысилась на 9,7 К. Определите энтальпию растворения NaOH, принимая удельную теплоемкость  $c_{уд}$  раствора равной удельной теплоемкости воды (4,18 Дж/(г·К)).

*Решение.* 1) Находим массу ( $m$ ) раствора (260 г) и вычисляем количество поглощенного этим раствором тепла ( $Q$ ) при повышении температуры на 9,7 К:

$$Q = m \cdot c_{уд} \cdot \Delta T = 260 \cdot 4,18 \cdot 9,7 = 10542 \text{ Дж, или } 10,542 \text{ кДж.}$$

2) Пересчитывая эту величину на 1 моль NaOH ( $M = 40$  г/моль), получаем энтальпию растворения со знаком минус, так как тепло выделяется:

$$\Delta H = -\frac{Q \cdot m}{M} = -\frac{10,542 \cdot 10}{40} = -42,17 \text{ кДж/моль.}$$

**Пример 3.** При растворении 52 г безводного  $BaCl_2$  в некотором объеме воды выделяется 2,795 кДж, а при растворении 244 г кристаллогидрата  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  (в таком же объеме воды) поглощается 18,74 кДж. Определите энтальпию процесса гидратации безводного хлорида бария.

*Решение.* 1) Молярная масса безводного  $BaCl_2$  равна 208 г/моль, а кристаллогидрата  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  – 244 г/моль. Если при растворении 52 г выделяется 2,795 кДж, то при растворении 1 моль (208 г) – в четыре раза больше, то есть 11,18 кДж. Таким образом, энтальпия растворения безводной соли  $\Delta H_{р-ния}(BaCl_2) = -11,18$  кДж/моль.

2) Энтальпия процесса гидратации соли – присоединения 2 моль воды к 1 моль безводной соли (не путать с энтальпией гидратации ионов, равной разности энтальпий растворения соли и разрушения кристаллической решетки!) будет равна разности  $\Delta H$  растворения безводной соли и  $\Delta H$  растворения кристаллогидрата:

$$\Delta H_{гидр} = \Delta H_{безв} - \Delta H_{крист} = -11,18 - 18,74 = -29,92 \text{ кДж/моль.}$$

**Пример 4.** При растворении 360 г хлорида натрия в одном литре воды при 20 °С образовался насыщенный раствор плотностью 1,2 кг/л. Вычислите коэффициент растворимости хлорида натрия в воде при этой температуре, его массовую долю в насыщенном растворе и молярную концентрацию насыщенного раствора.

*Решение.* 1) Масса одного литра воды равна 1 кг, или 1000 г. Если в одном литре воды растворяется 360 г вещества, то в 100 г – 36,0 г. Следовательно, коэффициент растворимости хлорида натрия при 20 °С равен 36,0.

2) Масса насыщенного раствора равна 1360 г, масса соли в нем 360 г, следовательно массовая доля хлорида натрия в насыщенном растворе равна:

$$\omega = \frac{360}{1360} \cdot 100 = 26,5 \%$$

3) Объем получаемого при данных условиях насыщенного раствора составляет  $1,36:1,2 = 1,13$  л. Молярная масса NaCl равна 58,5 г/моль, следовательно количество хлорида натрия в растворе равно 6,15 моль (360:58,5). Вычисляем молярную концентрацию насыщенного раствора:

$$C_M = \frac{6,15}{1,13} = 5,44 \text{ моль / л.}$$

**Пример 5.** Коэффициент растворимости нитрата калия в воде при 60 °С равен 110. Какая масса этого вещества растворяется при данной температуре в 500 мл воды и чему равна масса получаемого насыщенного раствора?

*Решение.* Масса 500 мл воды составляет 500 г. Коэффициент растворимости (110) показывает массу вещества, которая растворяется в 100 г воды, следовательно в 500 г воды растворяется 550 г KNO<sub>3</sub>. Масса полученного насыщенного раствора будет равна 1050 г, или 1,05 кг.

**Пример 6.** Растворимость хлора в воде при 20 °С равна 300 мл газа в 100 г воды. Чему равна массовая доля Cl<sub>2</sub> в насыщенной при этой температуре хлорной воде?

*Решение.* 1) При любой температуре растворимость газа выражается объемом, приведенным к нормальным условиям. Поэтому вначале вычисляем массу хлора в растворе, имея в виду, что молярная масса хлора равна 71 г/моль:

$$m = nM = \frac{V \cdot M}{V_M} = \frac{300 \cdot 71}{22400} = 0,95 \text{ г.}$$





**Пример 11.** В 200 мл воды растворили 50 г сахара. Чему равна массовая доля сахара в полученном растворе? Ответ приведите в долях единицы и в процентах.

*Решение.* 1) Плотность воды равна единице, поэтому масса 200 мл воды равна 200 г. Вычисляем массу раствора:

$$m = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{сахара}) = 200 + 50 = 250 \text{ г.}$$

2) Находим массовую долю растворенного вещества (сахара):

$$\omega(\text{сахара}) = \frac{50}{250} \cdot 100 = 20 \text{ \%}.$$

**Пример 12.** В 450 мл воды растворили 50 г медного купороса. Чему равна массовая доля сульфата меди в полученном растворе?

*Решение.* Химическая формула медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , его молярная масса равна 249,6 г/моль, а молярная масса сульфата меди в чистом виде  $\text{CuSO}_4$  равна 159,6 г/моль.

1) Находим массу сульфата меди  $\text{CuSO}_4$  в 50 г медного купороса по пропорции:

в 249,6 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  содержится 159,6 г  $\text{CuSO}_4$ ,  
50 г —  $m(\text{CuSO}_4)$ ;

$$m(\text{CuSO}_4) = \frac{50 \cdot 159,6}{249,6} = 32 \text{ г.}$$

2) Определяем массу воды:  $m(\text{H}_2\text{O}) = V \cdot \rho = 450 \cdot 1 = 450 \text{ г.}$

3) Находим массу раствора:  $m = 450 + 50 = 500 \text{ г.}$

4) Вычисляем массовую долю сульфата меди в растворе:

$$\omega(\text{CuSO}_4) = \frac{32}{500} \cdot 100 = 6,4 \text{ \%}.$$

**Пример 13.** Какую массу раствора с массовой долей сульфата магния 3 % можно приготовить из 100 г кристаллогидрата  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ?

*Решение.* 1) Молярная масса кристаллогидрата равна 246,4 г/моль, а безводной соли 120,4 г/моль. Рассчитываем массу безводного  $\text{MgSO}_4$  в 100 г кристаллогидрата:

в 246,4 г  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  содержится 120,4 г сульфата магния,  
100 г —  $m(\text{MgSO}_4)$ ;

$$m(\text{MgSO}_4) = \frac{100 \cdot 120,4}{246,4} = 48,8 \text{ г.}$$

2) Полученная масса вещества составляет 3 % от всего раствора (100 %), следовательно масса всего раствора ( $m$ ) равна:

$$m = \frac{48,8 \cdot 100}{3} = \frac{48,8}{0,03} = 1628 \text{ г.}$$

**Пример 14.** Из одного литра раствора с массовой долей NaCl 3,7 % и плотностью 1,025 выпарили 400 г воды. Чему равна массовая доля NaCl в полученном после выпаривания растворе?

*Решение.* 1) Вычисляем массу  $m_1$  исходного раствора:

$$m_1 = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,025 = 1025 \text{ г.}$$

2) Находим массу хлорида натрия в исходном растворе:

$$m(\text{NaCl}) = \frac{m_1 \cdot \omega}{100} = \frac{1025 \cdot 3,7}{100} = 38 \text{ г.}$$

3) Вычисляем массу раствора  $m_2$  после выпаривания:

$$m_2 = m_1 - m(\text{H}_2\text{O}) = 1025 - 400 = 625 \text{ г.}$$

4) Находим массовую долю ( $\omega_2$ ) хлорида натрия в полученном растворе:

$$\omega_2(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m_2} \cdot 100\% = \frac{38}{625} \cdot 100\% = 6,1\%.$$

**Пример 15.** В воде растворили 5,6 г гидроксида калия, объем раствора довели в мерной колбе до 250 мл. Определите молярную концентрацию полученного раствора.

*Решение.* 1) Находим количество растворенного гидроксида калия:

$$n(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})} = \frac{5,6}{56} = 0,1 \text{ моль.}$$

2) Вычисляем молярную концентрацию раствора:

$$C_m(\text{KOH}) = \frac{0,1}{0,25} = 0,4 \text{ моль/л, или } 0,4 \text{ М.}$$

**Пример 16.** 50 мл метилового спирта, плотность которого 0,8 г/мл, растворили в 200 мл воды. Плотность полученного раствора – 0,96 г/мл. Определите молярную концентрацию раствора.

*Решение.* 1) Вычисляем массу растворенного метанола:

$$m(\text{CH}_3\text{OH}) = V \cdot \rho = 50 \cdot 0,8 = 40 \text{ г.}$$

2) Находим количество метанола:

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{OH})}{M(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{40}{32} = 1,25 \text{ моль.}$$



3) Находим объем раствора:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{29,1}{1,40} = 20,8 \text{ мл.}$$

**Пример 19.** Определите моляльность 54%-й азотной кислоты, плотность которой равна 1,38.

*Решение.* Принимаем объем раствора произвольно 1 л, вычисляем его массу (1380 г), массу растворенного вещества ( $1380 \cdot 0,54 = 745$  г) и растворителя – воды ( $1380 - 745 = 635$  г). Находим количество  $\text{HNO}_3$  и моляльность раствора:

$$n(\text{HNO}_3) = \frac{745}{63} = 11,8 \text{ моль}; \quad C_m(\text{HNO}_3) = \frac{11,8}{0,635} = 18,6 \text{ моль/кг H}_2\text{O}.$$

**Пример 20.** Вычислите титр 40%-го раствора гидроксида натрия, плотность которого  $\rho = 1,43$ .

*Решение.* Принимаем объем раствора 1 мл, находим его массу (1,43 г) и массу растворенного вещества в нем ( $1,43 \cdot 0,4 = 0,572$  г); титр раствора равен 0,572 г/мл.

**Пример 21.** Определите мольные доли компонентов 16%-го раствора гидроксида натрия.

*Решение.* Принимаем массу раствора 100 г, тогда масса  $\text{NaOH}$  будет равна 16 г, а масса воды 84 г. Количества гидроксида натрия и воды равны (моль):

$$n(\text{NaOH}) = \frac{16}{40} = 0,40 ; \quad n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{84}{18} = 4,66.$$

Находим мольные доли компонентов:

$$\chi(\text{NaOH}) = \frac{0,40}{0,40 + 4,66} = 0,079 ; \quad \chi(\text{H}_2\text{O}) = \frac{4,66}{0,40 + 4,66} = 0,921.$$

Сумма мольных долей равна единице ( $0,079 + 0,921 = 1$ ), следовательно задача решена правильно.

**Пример 22.** Вычислите молярную концентрацию, эквивалентную концентрацию (из предположения о полном замещении атомов водорода на металл в обменной реакции) и титр 77%-й ортофосфорной кислоты ( $\rho = 1,7$  г/мл).

*Решение.* Объем раствора принимаем произвольно равным одному литру, что удобно для определения молярной и эквивалентной концентрации.

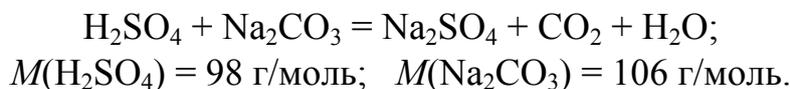
1) Вычисляем массу раствора:

$$m = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,7 = 1700 \text{ г.}$$



**Пример 25.** Какой объем 10%-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,066$ ) требуется для реакции с 100 мл 13,7%-го раствора карбоната натрия ( $\rho = 1,145$ )?

*Решение.* 1) Записываем уравнение реакции и молярные массы реагентов:



2) Определяем массу 100 мл раствора карбоната натрия:

$$m = V \cdot \rho = 100 \cdot 1,145 = 114,5 \text{ г}.$$

3) Находим массу растворенного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в этом растворе:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 114,5 \cdot 0,137 = 15,68 \text{ г}.$$

4) По уравнению реакции вычисляем массу  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в чистом виде, взаимодействующую с найденной массой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{15,68 \cdot 98}{106} = 14,5 \text{ г}.$$

5) Находим массу 10%-го раствора, содержащего 14,5 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

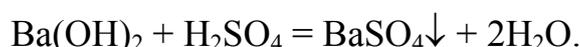
$$m = \frac{14,5 \cdot 100}{10} = 145 \text{ г}.$$

6) Находим объем 10%-й серной кислоты:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{145}{1,066} = 136 \text{ мл}.$$

**Пример 26.** Определите массу осадка, полученного при взаимодействии 400 мл 15%-й серной кислоты ( $\rho = 1,11$ ) и 1600 г 4%-го раствора гидроксида бария.

*Решение.* Уравнение химической реакции, которая идет при взаимодействии этих веществ:



Масса осадка рассчитывается по количеству того исходного вещества, взятого в недостатке.

1) Вычисляем массу чистой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 15%-й серной кислоте:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = V \cdot \rho \cdot \omega = 400 \cdot 1,11 \cdot 0,15 = 66,6 \text{ г}.$$

2) Находим количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , учитывая, что ее молярная масса равна 98 г/моль:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{66,6}{98} = 0,68 \text{ моль}.$$

3) Вычисляем массу  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  в данном растворе:

$$m(\text{Ba}(\text{OH})_2) = m_{p-pa} \cdot \omega = 1600 \cdot 0,04 = 64 \text{ г.}$$

4) Находим количество гидроксида бария, учитывая, что его молярная масса равна 171 г/моль:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{64}{171} = 0,37 \text{ моль.}$$

Сравнивая количества гидроксида бария и серной кислоты, видим, что гидроксид бария в недостатке, поэтому дальнейший расчет ведем по этому веществу.

5) Находим количество  $\text{BaSO}_4$  по пропорции:

из 1 моль  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  образуется 1 моль  $\text{BaSO}_4$ ,  
из 0,37 моль  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  –  $x$  моль  $\text{BaSO}_4$ ;

$$x = n(\text{BaSO}_4) = 0,37 \text{ моль.}$$

6) Вычисляем массу сульфата бария, учитывая, что его молярная масса равна 233 г/моль:

$$m = n \cdot M = 0,37 \cdot 233 = 86,21 \text{ г.}$$

**Пример 27.** Какой объем раствора нитрата серебра с эквивалентной концентрацией 0,1 н. взаимодействует без остатка с 0,5 л раствора  $\text{FeCl}_3$ , эквивалентная концентрация которого равна 0,3 н.?

*Решение.* Не записывая уравнение реакции, находим объем раствора  $\text{AgNO}_3$  из уравнения **закона эквивалентов для растворов**:

$$C_{H_1} \cdot V_1 = C_{H_2} \cdot V_2;$$

$$V(\text{AgNO}_3) = \frac{C_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) \cdot V(\text{FeCl}_3)}{C_{\text{эк}}(\text{AgNO}_3)} = \frac{0,3 \cdot 0,5}{0,1} = 1,5 \text{ л.}$$

**Пример 28.** Какой объем 0,3 н. раствора перманганата калия в кислой среде потребуется для взаимодействия с 25 мл 0,08 н. раствора сульфата железа (II)?

*Решение.* Из уравнения закона эквивалентов для растворов (см. пример 27) выражаем и вычисляем объем раствора  $\text{KMnO}_4$ :

$$V_1 = \frac{C_{H_2} \cdot V_2}{C_{H_1}} = \frac{25 \cdot 0,08}{0,3} = 6,7 \text{ мл.}$$

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. В каком объеме воды необходимо растворить 30 г бромида калия для получения раствора с массовой долей  $KBr$  6 %?
2. Вычислите массовую долю  $HNO_3$  в растворе азотной кислоты, молярная концентрация которого  $C_M = 4,85$ , а плотность  $\rho = 1160 \text{ кг/м}^3$ .
3. Вычислите молярную концентрацию 36%-й азотной кислоты, плотность которой  $\rho = 1220 \text{ кг/м}^3$ .
4. Вычислите молярную концентрацию эквивалентов (эквивалентную концентрацию) 20%-й соляной кислоты ( $\rho = 1,10$ ).
5. Какой объем газообразного хлороводорода, приведенного к н. у., необходимо растворить в 250 г воды для получения 10%-й кислоты?
6. Определите массовую долю растворенного вещества в 0,7 М растворе гидроксида натрия ( $\rho = 1,03$ ).
7. Определите массовую долю растворенного вещества в 10 н. растворе  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,290$ ).
8. Сколько литров децимолярного раствора серной кислоты можно приготовить из 70 мл 50%-го раствора ( $\rho = 1,40$ )?
9. В 120 г воды растворено 14,3 г кристаллогидрата  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ . Чему равна массовая доля карбоната натрия в полученном растворе?
10. В каком объеме воды необходимо растворить 25 г медного купороса  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , чтобы получить 8%-й раствор  $CuSO_4$ ?
11. Вычислите объем 10%-й серной кислоты ( $\rho = 1,066$ ), который потребуется для приготовления (методом разбавления) 100 мл децимолярного раствора этой кислоты.
12. Для нейтрализации 20 мл децимолярной соляной кислоты потребовалось 8 мл раствора гидроксида натрия. Сколько граммов  $NaOH$  содержит один литр этого раствора?
13. Какой объем 0,25 н раствора серной кислоты можно нейтрализовать прибавлением 0,6 л 0,15 н раствора гидроксида кальция?
14. Сколько миллилитров соляной кислоты с эквивалентной концентрацией 0,5 н. потребуется для осаждения в виде хлорида серебра всех катионов  $Ag^+$ , содержащихся в 500 мл 0,2 н. раствора нитрата серебра?
15. Для осаждения сульфата бария из 100 г 15%-го раствора  $BaCl_2$  потребовалось 14,4 мл серной кислоты. Чему равны эквивалентная концентрация и титр серной кислоты?
16. К 50 мл 8%-го раствора  $MnCl_2$  ( $\rho = 1,085$ ) прибавлено 200 мл 10%-го раствора гидроксида лития ( $\rho = 1,107$ ). Какое вещество взято в избытке и сколько его останется после реакции?

17. Каким объемом 2 М серной кислоты можно полностью разложить 0,65 л 20%-го раствора  $K_2CO_3$  ( $\rho = 1,189$ )? Какой объем займет выделившийся углекислый газ при н. у.?

18. Сколько миллилитров 23%-го раствора аммиака ( $\rho = 0,916$ ) требуется для реакции с 750 мл шестинормального раствора  $HCl$ ? Сколько граммов хлорида аммония образуется при этом?

19. В 100 г воды при 20 °С растворяется 67,2 л аммиака (объем измерен при н. у.). Чему равна массовая доля  $NH_3$  в этом растворе?

20. В 25 мл литре воды при 25 °С растворяется 8,75 г хлорида натрия. Чему равен коэффициент растворимости данной соли при этой температуре?

21. В насыщенном при 90 °С водном растворе дихромата калия массовая доля  $K_2Cr_2O_7$  равна 45,2 %. Определите коэффициент растворимости дихромата калия при данной температуре.

22. В одном литре воды растворяется 2,91 л сероводорода (при 20 °С и давлении 101325 Па). Чему равна массовая доля образующейся сероводородной кислоты?

23. Коэффициент растворимости карбоната калия при 100 °С равен 155, а при 0 °С – 111. Определите массу соли, выпадающей в осадок из 770 г насыщенного при 100 °С раствора при охлаждении его до 0 °С.

24. Нитрат свинца (II) растворили в 200 мл воды при 60 °С до получения насыщенного раствора, а затем раствор охладили до 10 °С. Определите массу выпавшей в осадок соли, если коэффициент растворимости  $Pb(NO_3)_2$  при указанных температурах равен 90 и 46.

## Глава 11

### РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

По теме «Растворы неэлектролитов» необходимо знать и уметь следующее:

1. Знать отличительные особенности и приводить примеры растворов неэлектролитов, иметь представление о коллигативных свойствах таких растворов.

2. Объяснять закономерности изменения давления насыщенного пара над растворителями и растворами и проводить расчеты по первому закону Рауля.

3. Знать зависимости температур кипения и кристаллизации от концентрации растворов и проводить расчеты по второму закону Рауля.

4. Объяснять явление осмоса и проводить расчеты осмотического давления растворов по закону Вант-Гоффа.

#### ПРИМЕРЫ ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАДАНИЙ

**Пример 1.** Укажите, водные растворы каких веществ являются неэлектролитами: этанол, кальцинированная сода, железный купорос, сахар, лимонная кислота.

*Решение.* Растворы **неэлектролитов** не проводят электрический ток, поскольку растворенные вещества не диссоциируют на ионы. Среди данных в примере – растворы этанола и сахара.

**Пример 2.** Вычислите давление насыщенного пара при 40 °С над 4%-м водным раствором глюкозы  $C_6H_{12}O_6$ .

*Решение.* Для решения задачи воспользуемся уравнением зависимости относительного понижения давления пара раствора от мольной доли растворенного нелетучего вещества (**закон Рауля**):

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \chi,$$

где  $\Delta P$  – понижение давления пара над раствором  $P$  по сравнению с давлением над чистым растворителем  $P_0$  ( $\Delta P = P_0 - P$ );  $\chi$  – мольная доля растворенного нелетучего вещества (глюкозы).

Принимаем массу раствора равной 100 г, тогда масса воды в нем составит 96 г, а глюкозы 4 г. Молярная масса воды равна 18 г/моль, а глюкозы 180 г/моль. Давление насыщенного пара над чистой водой при 40 °С составляет 7374 Па (справочная величина).

1) Определяем количества воды ( $n_1$ ) и глюкозы ( $n_2$ ) и мольную долю глюкозы ( $\chi$ ) в растворе:

$$n_1 = \frac{96}{18} = 5,333 \text{ моль}; n_2 = \frac{4}{180} = 0,022 \text{ моль}; \chi = \frac{0,022}{5,333} = 0,004.$$

2) Вычисляем величину понижения давления пара над раствором:

$$\Delta P = 7374 \cdot 0,004 = 29 \text{ Па.}$$

3) Вычисляем давление насыщенного пара над раствором:

$$P = 7374 - 29 = 7345 \text{ Па.}$$

**Пример 3.** При 30 °С давление насыщенного пара воды составляет 4241 Па, а давление насыщенного пара над 5%-м раствором карбамида (мочевины) – 4174 Па. Вычислите молярную массу карбамида.

*Решение.* По первому закону Рауля:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \chi,$$

где  $\Delta P$  – понижение давления пара над раствором при данной температуре;  $\chi$  – мольная доля карбамида в растворе:

$$\chi = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_2/M_2}{(m_1/M_1) + (m_2/M_2)},$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – количество (моль) воды и карбамида в растворе,  $m_1$  и  $m_2$  – массы (г) воды и карбамида,  $M_1$  и  $M_2$  – молярные массы (г/моль) воды и карбамида, соответственно.

В 100 г раствора содержится 5 г карбамида (молярная масса  $M_2$  неизвестна) и 95 г воды ( $M_1 = 18$  г/моль).

1) Количество воды ( $n_1$ ) равно:

$$n_1 = \frac{95}{18} = 5,278 \text{ моль.}$$

2) Понижение давления пара ( $\Delta P$ ) равно:

$$\Delta P = 4241 - 4174 = 67 \text{ Па.}$$

3) Подставим известные значения в уравнение:

$$\frac{67}{4241} = \frac{5/M_2}{(95/18) + (5/M_2)}; \quad 0,0158 = \frac{5/M_2}{5,28 + (5/M_2)}.$$

Решаем полученное уравнение и вычисляем  $M_2$ :

$$0,0834 + \frac{0,079}{M_2} = \frac{5}{M_2}; \quad M_2 = 60 \text{ г/моль.}$$

Формула карбамида  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Проверьте правильность полученного результата самостоятельно.

**Пример 4.** В 200 мл воды растворено 6,58 г сахара. При какой температуре кипит этот раствор?

*Решение.* При решении имеем в виду, что масса 200 мл воды равна 200 г, эбуллиоскопическая постоянная воды равна 0,516, а молярная масса сахара  $C_{12}H_{22}O_{11}$  составляет 342 г/моль.

1) Пересчитываем массу сахара на 1000 г воды:

$$m = \frac{6,58 \cdot 1000}{200} = 32,88 \text{ г.}$$

2) Определяем моляльность раствора:

$$C_m = \frac{32,88}{342} = 0,096 \text{ моль/кг.}$$

3) Вычисляем повышение температуры кипения раствора (в некоторых пособиях это соотношение называют **вторым законом Рауля**):

$$\Delta T_{\text{кип}} = 0,516 \cdot 0,096 = 0,05^\circ.$$

Вода кипит при 100 °С (373,15 К), следовательно раствор кипит при 100,05 °С или 373,20 К.

**Пример 5.** Раствор, содержащий 3,2 г серы в 40 г бензола, кипит при 80,90 °С. Чистый бензол кипит при 80,10 °С. Вычислите молярную массу серы, растворенной в бензоле. Из скольких атомов состоят молекулы серы?

*Решение.* 1) Вычисляем повышение температуры кипения раствора:

$$\Delta T_{\text{кип}} = 80,90 - 80,10 = 0,80^\circ.$$

2) Из уравнения зависимости  $\Delta T$  от концентрации раствора выражаем и вычисляем **моляльность** раствора:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m; \quad C_m = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{E} = \frac{0,80}{2,57} = 0,312 \text{ моль/кг.}$$

3) Вычисляем массу серы, которая находится в 1 кг растворителя:

$$m = \frac{3,2 \cdot 1000}{40} = 80 \text{ г.}$$

4) Молярную массу серы находим по пропорции:

$$\begin{array}{l} 80 \text{ г серы составляют } 0,312 \text{ моль,} \\ M \quad \quad \quad - \quad \quad \quad 1 \text{ моль;} \\ \frac{80}{M} = \frac{0,312}{1}; \quad M = \frac{80 \cdot 1}{0,312} = 256 \text{ г/моль.} \end{array}$$

5) Молярная масса атомов серы равна 32 г/моль, следовательно, молекулы серы состоят из восьми (256:32) атомов –  $S_8$ .

**Пример 6.** В 100 мл воды растворено 4 г неэлектролита, в состав которого входят углерод (50,70 %), водород (4,23 %) и кислород (45,07 %). Раствор кристаллизуется при  $-0,524$  °С. Определите формулу растворенного вещества.

*Решение.* Задачу решаем в следующей последовательности: сначала находим по составу вещества его **простейшую формулу**, затем по температуре кристаллизации – моляльность раствора, истинную молярную массу вещества и его **истинную формулу**.

1) Простейшую формулу неэлектролита записываем в виде  $C_xH_yO_z$  и вычисляем неизвестные величины  $x$ ,  $y$  и  $z$ :

$$x = \frac{50,70}{12} = 4,23; \quad y = \frac{4,23}{1} = 4,23; \quad z = \frac{45,07}{16} = 2,82;$$

$$x:y:z = 4,23:4,23:2,82 = 3:3:2.$$

Таким образом, простейшая формула вещества  $C_3H_3O_2$ ;  $M = 71$  г/моль.

2) По изменению температуры кристаллизации раствора вычисляем моляльность раствора:

$$\Delta T_k = K \cdot C_m; \quad C_m = \frac{\Delta T_k}{K} = \frac{0,524}{1,86} = 0,282 \text{ моль/кг.}$$

3) Вычисляем массу вещества в 1 кг воды, получаем 40 г.

4) Молярную массу находим по пропорции:

$$\begin{array}{ccc} 40 \text{ г вещества} & \text{составляют} & 0,282 \text{ моль,} \\ M & - & 1 \text{ моль;} \end{array}$$

$$\frac{40}{M} = \frac{0,282}{1}; \quad M = 142 \text{ г/моль.}$$

5) Истинная молярная масса отличается от простейшей в 2 раза, следовательно истинная формула вещества  $C_6H_6O_4$ .

**Пример 7.** В радиатор автомобиля залили жидкость, состоящую из 8 л воды и 2 л метанола ( $\rho = 0,8$  г/мл). При какой наиболее низкой температуре можно после этого оставлять автомобиль на открытом воздухе, не опасаясь, что жидкость в радиаторе замерзнет?

*Решение.* Задача сводится к определению понижения температуры кристаллизации раствора по сравнению с водой.

1) Находим массу и количество метанола  $CH_3OH$  ( $M = 32$  г/моль):

$$m = \rho V = 0,8 \cdot 2000 = 1600 \text{ г}; \quad n = \frac{m}{M} = \frac{1600}{32} = 50 \text{ моль.}$$

2) Исходя из того что масса 8 л воды равна 8 кг, вычисляем моляльность раствора:

$$C_m = \frac{50}{8} = 6,25 \text{ моль/кг.}$$

3) Находим понижение температуры кристаллизации:

$$\Delta T_k = K(\text{H}_2\text{O}) \cdot C_m = 1,86 \cdot 6,25 = 11,625^\circ.$$

Таким образом, самая низкая температура, при которой жидкость не кристаллизуется, составляет  $-11,6^\circ\text{C}$ .

**Пример 8.** Определите осмотическое давление при  $17^\circ\text{C}$  раствора, в 500 мл которого содержится 17,1 г сахара  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ .

*Решение.* Молярная масса сахара равна 342 г/моль, температура раствора равна 290 К. **Осмотическое давление** раствора определяем по уравнению Вант-Гоффа:

$$P_{\text{осм}} = \frac{m}{MV} RT = \frac{17,1 \cdot 8,314 \cdot 290}{342 \cdot 0,5 \cdot 10^{-9}} = 241106 \text{ Па, или } 241,1 \text{ кПа.}$$

**Пример 9.** Для определения неизвестного одноатомного спирта взяли 11,5 г этого вещества, растворили в воде, объем раствора довели до 500 мл и измерили осмотическое давление полученного раствора, которое оказалось равным 1218 кПа. Установите формулу спирта.

*Решение.* Из уравнения Вант-Гоффа выражаем и вычисляем молярную массу неэлектролита:

$$M = \frac{mRT}{P_{\text{осм}} V} = \frac{11,5 \cdot 8,314 \cdot 293}{1218000 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}} = 46 \text{ г/моль.}$$

Среди представителей гомологического ряда одноатомных спиртов молярную массу 46 г/моль имеет этанол (этиловый спирт).

**Пример 10.** Раствор, содержащий 3,2 г метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$  в одном литре воды, при  $18^\circ\text{C}$  изотоничен с раствором анилина  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . Какая масса анилина содержится в одном литре раствора?

*Решение.* 1) **Изотонические растворы** имеют одинаковое осмотическое давление. Поэтому вначале вычисляем осмотическое давление обоих растворов, используя данные о растворе метанола:

$$P_{\text{осм}} = \frac{mRT}{MV} = \frac{3,2 \cdot 8,314 \cdot 291}{32 \cdot 1 \cdot 10^{-3}} = 241937,4 \text{ Па.}$$

2) Находим массу анилина ( $M = 93$  г/моль) в одном литре раствора, который имеет вычисленную величину осмотического давления:

$$m = \frac{241937,4 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 93}{8,314 \cdot 291} = 9,3 \text{ г.}$$

Вычисление массы анилина в этом примере можно осуществить одним действием, если приравнять правые части уравнения Вант-Гоффа и выразить неизвестную величину в общем виде.

### ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Приготовлены растворы аммиака, этиленгликоля и нитрата натрия. Какой из них является сильным электролитом, какой – слабым, а какой – неэлектролитом?

2. Приготовлены растворы хлористой кислоты, соляной кислоты и метанола. Какой из них является сильным электролитом, какой – слабым, а какой – неэлектролитом?

3. В 20 г бензола (криоскопическая постоянная равна  $5,12^\circ$ ) растворено 0,04 г камфары. Раствор кристаллизуется при температуре, на  $0,067^\circ$  ниже температуры кристаллизации чистого бензола. Определите молярную массу камфары.

4. Известно, что при  $42^\circ\text{C}$  давление водяного пара равно 8199,3 Па. Как изменится давление, если при этой температуре в 540 г воды растворить 36 г глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ?

5. Определите давление пара 10%-го раствора мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  при  $100^\circ\text{C}$ . Насколько оно отличается от давления пара чистой воды?

6. Раствор 9,2 г иода в 100 г метанола (эбуллиоскопическая постоянная равна  $0,84^\circ$ ) закипает при  $65,0^\circ\text{C}$ , а чистый метанол кипит при  $64,7^\circ\text{C}$ . Из скольких атомов состоит молекула иода в растворе?

7. Раствор, содержащий 13,8 г глицерина в 1 л воды, кристаллизуется при  $-0,279^\circ\text{C}$ . Определите молярную концентрацию глицерина. Почему полученный ответ является приблизительным?

8. Вычислите массовую долю сахара  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  в растворе, температура кипения которого  $100,13^\circ\text{C}$ .

9. При какой температуре осмотическое давление раствора, содержащего в одном литре 45 г глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , достигнет 607,8 кПа?

10. Сколько граммов глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  следует растворить в 260 г воды для получения раствора, температура кипения которого превышает температуру кипения чистой воды на  $0,05^\circ\text{C}$ ?

11. Давление пара воды при  $10^\circ\text{C}$  равно 1227,8 Па. В каком объеме воды следует растворить 16 г метилового спирта для получения раствора, давление пара которого при той же температуре составит 1200 Па?

12. Давление пара над раствором 10,5 г неэлектролита в 200 г ацетона равно 21854,40 Па. Давление пара ацетона  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  при этой температуре равно 23939,35 Па. Определите молекулярную массу растворенного неэлектролита.

13. Температура кристаллизации бензола  $5,5^{\circ}\text{C}$ , а раствор 6,15 г нитробензола в 400 г бензола кристаллизуется при  $4,86^{\circ}\text{C}$ . Криоскопическая константа бензола  $5,12^{\circ}$ . Вычислите молекулярную массу нитробензола.

14. В большом сосуде кипит вода; в этот сосуд поместили другой сосуд также с водой. Закипит ли в нем вода? В большой сосуд добавили некоторое количество хлорида натрия. Что произойдет в малом сосуде?

15. В трех стаканах налита жидкость: в первом – растворитель, во втором – разбавленный раствор вещества, имеющий более низкую температуру кипения, чем растворитель, и в третьем – такой же раствор вещества, имеющий более высокую температуру кипения по сравнению с растворителем. Все три стакана одновременно нагреваются. В каком стакане раньше закипит жидкость?

16. Вычислите массовую долю свинца в сплаве с золотом, если сплав начинает кристаллизоваться при температуре на  $60^{\circ}$  ниже температуры кристаллизации чистого золота. Криоскопическая постоянная золота равна 226.

17. Определите состав (в %) смеси камфары  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  и мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , исходя из следующих данных: криоскопическая постоянная камфары равна 40; температура плавления камфары  $178,4^{\circ}\text{C}$ , а смесь камфары и мочевины плавится при  $171,55^{\circ}\text{C}$ .

18. Определите температуру плавления 1%-го раствора камфары в бензойной кислоте и бензойной кислоты в камфаре по следующим данным: криоскопическая постоянная камфары  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  равна 40, температура ее плавления  $178,4^{\circ}\text{C}$ ; криоскопическая постоянная бензойной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  равна 8,8, она плавится при  $122^{\circ}\text{C}$ .

19. Растворением в 500 г воды 0,5 г каждого из четырех веществ, имеющих один и тот же состав (6,66 % Н; 40,1 % С и 53,33 % О), приготовлены растворы, кристаллизующиеся при  $-0,062$ ;  $-0,031$ ;  $-0,021$  и  $-0,0103^{\circ}\text{C}$ . Установите молекулярные формулы этих веществ.

20. Растворимость азота и кислорода в воде при  $0^{\circ}\text{C}$  и 101325 Па равна 23,5 мл/л и 48,9 мл/л, соответственно. Вычислите температуру кристаллизации воды, насыщенную воздухом.

## Глава 12

# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

По теме «Растворы электролитов» необходимо знать и уметь следующее.

1. Записывать схемы диссоциации кислот, оснований, солей (кислых, основных, нормальных) при их растворении в воде.

2. Знать количественные характеристики процесса электролитической диссоциации, их взаимосвязь и способы расчета.

3. Проводить классификацию электролитов по степени диссоциации и константе диссоциации, приводить примеры сильных и слабых электролитов.

4. Объяснять особенности сильных электролитов, вычислять изотонический коэффициент, кажущуюся степень их диссоциации, ионную силу раствора и коэффициент активности.

5. Объяснять процесс диссоциации воды и знать ионное произведение воды.

6. Уметь рассчитывать водородный показатель растворов сильных и слабых электролитов.

7. Для малорастворимых и практически нерастворимых веществ знать правило произведения растворимости и использовать табличные значения ПР для количественных расчетов.

### ПРИМЕРЫ ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАДАНИЙ

**Пример 1.** Напишите схемы диссоциации: 1) кислот  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2) щелочей  $\text{KOH}$  и  $\text{Ba(OH)}_2$ , 3) нормальных (средних) солей  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CaCl}_2$ , 4) кислой соли  $\text{NaHCO}_3$  и основной соли  $\text{ZnOHCl}$ .

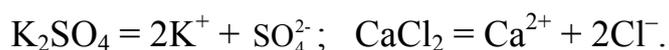
*Решение.* 1) Одноосновные кислоты диссоциируют в одну ступень, двухосновные – в две, трехосновные – в три и т. д., поэтому:



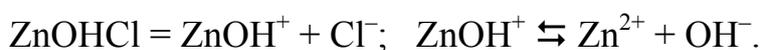
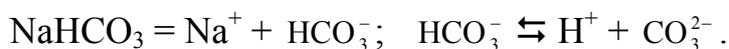
2) Аналогично диссоциируют основания:



3) Нормальные соли диссоциируют в одну ступень независимо от состава, поэтому:



4) Кислые и основные соли диссоциируют ступенчато:



**Пример 2.** Определите количественные характеристики (изотонический коэффициент, степень диссоциации, константу диссоциации) электролитической диссоциации уксусной кислоты в растворе, содержащем 0,571 г кислоты в 100 г воды, если этот раствор кристаллизуется при температуре  $-0,181$  °С.

*Решение.* 1) Учитывая, что молярная масса уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  равна 60 г/моль, вычисляем **моляльность** раствора:

$$C_m = \frac{0,571 \cdot 1000}{100 \cdot 60} = 0,095 \text{ моль/кг.}$$

2) Находим понижение температуры кристаллизации раствора:

$$\Delta T_k = K_k C_m = 1,86 \cdot 0,095 = 0,1767 \text{ }^\circ.$$

3) Вычисляем **изотонический коэффициент**:

$$i = \frac{0,181}{0,1767} = 1,0243.$$

4) Исходя из того, что каждая молекула данной кислоты диссоциирует на два иона ( $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ ), вычисляем степень электролитической диссоциации:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{1,0243-1}{2-1} = 0,0243 = 2,43 \text{ } \%.$$

5) Ввиду того, что раствор разбавлен, молярную концентрацию принимаем равной моляльности и находим константу диссоциации:

$$K = \alpha^2 \cdot C_M = (0,0243)^2 \cdot 0,095 = 5,6 \cdot 10^{-5}.$$

**Пример 3.** При растворении 3,48 г нитрата кальция в 200 г воды получен раствор, кристаллизующийся при температуре  $-0,491$  °С. Определите кажущуюся степень электролитической диссоциации  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

*Решение.* 1) Молярная масса нитрата кальция равна 174 г/моль. Вычисляем моляльность раствора:

$$C_m = \frac{3,48 \cdot 1000}{200 \cdot 174} = 0,1 \text{ моль/кг.}$$

2) Находим теоретическое понижение температуры кристаллизации раствора:

$$\Delta T_k = K(\text{H}_2\text{O}) C_m = 1,85 \cdot 0,1 = 0,185 \text{ }^\circ.$$

3) Вычисляем изотонический коэффициент:

$$i = \frac{\Delta T_{k, \text{эксп}}}{\Delta T_k} = \frac{0,491}{0,185} = 2,64.$$

4) Определяем **кажущуюся степень диссоциации**  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ :

$$\alpha_{\text{каж}} = \frac{i-1}{n-1} = \frac{2,64-1}{3-1} = \frac{1,64}{2} = 0,82, \text{ или } 82 \%$$

**Пример 4.** В 250 г воды растворено 0,375 г сульфата магния. Рассчитайте ионную силу раствора, определите коэффициенты активности ионов и активность раствора.

*Решение.* Для решения задачи необходимо знать моляльность раствора. Если в 250 г воды содержится 0,375 г сульфата магния, то в 1 кг воды – 1,5 г. Молярная масса  $\text{MgSO}_4$  равна 120 г/моль.

1) Вычисляем моляльность раствора:

$$C_m = \frac{1,5}{120} = 0,0125 \text{ моль/кг.}$$

Из одной формульной единицы электролита образуется по одному иону, следовательно моляльность каждого иона также равна 0,0125.

2) Вычисляем **ионную силу** раствора:

$$I = \frac{1}{2} (0,0125 \cdot 2^2 + 0,0125 \cdot 2^2) = 0,05 \text{ моль/кг.}$$

В справочнике находим **коэффициенты активности** ионов:

$$f(\text{Mg}^{2+}) = 0,595; \quad f(\text{SO}_4^{2-}) = 0,545.$$

3) Определяем активность ионов:

$$\begin{aligned} a(\text{Mg}^{2+}) &= 0,595 \cdot 0,0125 = 0,00744 \text{ моль/кг,} \\ a(\text{SO}_4^{2-}) &= 0,545 \cdot 0,0125 = 0,00681 \text{ моль/кг.} \end{aligned}$$

4) Вычисляем активность сульфата магния в данном растворе:

$$a(\text{MgSO}_4) = 0,00744 \cdot 0,00681 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/кг.}$$

**Пример 5.** Вычислите водородный показатель растворов соляной кислоты с концентрацией 0,005 моль/л и гидроксида калия с концентрацией  $4,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

*Решение.* Оба данных раствора – это растворы сильных электролитов, которые диссоциируют необратимо:



Поскольку из одной молекулы  $\text{HCl}$  и из одной формульной единицы  $\text{KOH}$  образуется по одному иону  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , то их концентрации в растворах равны концентрациям самих исходных веществ.

1) Вычисляем pH раствора соляной кислоты:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,005 = 2,30.$$

2) Вычисляем рОН раствора гидроксида калия:

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg(4,2 \cdot 10^{-3}) = 2,38.$$

3) Вычисляем рН раствора гидроксида калия:

$$pH = 14 - pOH = 14,00 - 2,38 = 11,62.$$

**Пример 6.** Вычислите концентрацию  $OH^-$ -ионов в растворе, водородный показатель которого равен 3,28.

*Решение.* 1) Вычисляем концентрацию ионов  $H^+$ :

$$pH = -\lg[H^+]; \quad \lg[H^+] = -3,28 = -4 + 0,7200;$$

$$[H^+] = 5,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

2) Исходя из **ионного произведения воды**, вычисляем концентрацию гидроксид-ионов:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-];$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5,25 \cdot 10^{-4}} = 0,19 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

**Пример 7.** Вычислите рН раствора циановодородной кислоты HCN с молярной концентрацией 0,17 М, константа диссоциации которой равна  $6,2 \cdot 10^{-10}$ .

*Решение.* Циановодородная кислота (слабый электролит) диссоциирует обратимо:



Находим **степень диссоциации**, затем концентрацию  $H^+$ -ионов в растворе и после этого рН.

1) Степень диссоциации вычисляем по **закону разбавления Оствальда**:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_m}} = \sqrt{\frac{6,2 \cdot 10^{-10}}{0,17}} = \sqrt{36,47 \cdot 10^{-10}} = 6,0 \cdot 10^{-5}.$$

2) Определяем концентрацию катионов водорода:

$$[H^+] = \alpha \cdot C_m(HCN) = 6,0 \cdot 10^{-5} \cdot 0,17 = 1,0 \cdot 10^{-5}.$$

3) Вычисляем водородный показатель:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(1,0 \cdot 10^{-5}) = 5.$$

**Пример 8.** Проведено три раза титрование 50 мл соляной кислоты децинормальным раствором КОН. Расход щелочи в каждом из трех опытов составил 12,6 мл, 12,4 мл и 12,5 мл. Вычислите концентрацию и водородный показатель раствора соляной кислоты.

*Решение.* 1) Находим средний объем раствора щелочи, использованной для титрования:

$$V_{щ} = \frac{1}{3}(12,6 + 12,4 + 12,5) = 12,5 \text{ мл.}$$

2) По закону эквивалентов для реакций в растворах вычисляем эквивалентную концентрацию раствора соляной кислоты, которая равна молярной:

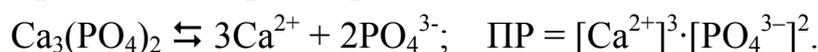
$$C_{\text{эк,к}} = \frac{V_{\text{ш}} \cdot C_{\text{эк,ш}}}{V_{\text{к}}} = \frac{12,5 \cdot 0,1}{50} = 0,025 \text{ н.} = 0,025 \text{ М.}$$

3) В разбавленном растворе соляной кислоты концентрация  $\text{H}^+$ -ионов равна концентрации самой кислоты вследствие ее полной диссоциации. Вычисляем рН раствора:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,025 = 1,6.$$

**Пример 9.** Вычислите растворимость ортофосфата кальция и молярные концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  в насыщенном растворе  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , произведение растворимости которого равно  $2,0 \cdot 10^{-29}$ .

*Решение.* 1) Записываем схему диссоциации ортофосфата кальция и выражение произведения растворимости:



2) Растворимость ортофосфата кальция в моль/л обозначим  $x$ . В этом случае  $[\text{Ca}^{2+}] = 3x$ ,  $[\text{PO}_4^{3-}] = 2x$ ,  $\text{ПР} = (3x)^3 \cdot (2x)^2 = 108 \cdot x^5$ . Отсюда находим  $x$ :

$$x = \sqrt[5]{\frac{2 \cdot 0 \cdot 10^{-29}}{108}} = 0,75 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

3) Рассчитываем растворимость ( $s$ ) ортофосфата кальция в г/л, учитывая, что его молярная масса равна 310 г/моль:

$$s = M \cdot x = 310 \cdot 0,75 \cdot 10^{-6} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ г/л.}$$

4) Находим концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ :

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2,25 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}; \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

**Пример 10.** Произведение растворимости хлорида серебра равно  $1,78 \cdot 10^{-10}$ . Какой объем воды потребуется для растворения одного грамма этого вещества?

*Решение.* 1) Записываем уравнение растворения и выражение произведения растворимости хлорида серебра:



2) Растворимость хлорида серебра обозначаем  $x$ ; в этом случае  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = x$ ,  $\text{ПР} = x^2$  и можно вычислить  $x$ :

$$x = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

3) Молярная масса хлорида серебра 143,3 г/моль; вычисляем его растворимость  $s$  в г/л:

$$s = M \cdot x = 143,3 \cdot 1,3 \cdot 10^{-5} = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

4) Находим объем воды, необходимый для растворения одного грамма хлорида серебра:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{S} = \frac{1}{1,86 \cdot 10^{-3}} = 537,6 \text{ л.}$$

**Пример 11.** Определите растворимость сульфата бария. Как изменится растворимость  $\text{BaSO}_4$  после добавления к одному литру его насыщенного раствора 1,74 г  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ?

*Решение.* 1) Сульфат бария ( $\text{ПР} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ) при растворении диссоциирует по схеме:



поэтому молярные концентрации ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  одинаковы и, следовательно, растворимость  $\text{BaSO}_4$  равна:

$$s = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

2) Молярная масса  $\text{K}_2\text{SO}_4$  равна 174 г/моль, следовательно, количество сульфата калия в одном литре раствора составляет 0,01 моль.

3) Поскольку произведение концентраций ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  равно произведению растворимости сульфата бария, можно вычислить концентрацию ионов  $\text{Ba}^{2+}$  в полученном растворе:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{ПР}(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{0,01 + 1,05 \cdot 10^{-5}} = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

4) Растворимость  $\text{BaSO}_4$  в растворе сульфата калия меньше его растворимости в воде в  $(1,05 \cdot 10^{-5}) / (1,1 \cdot 10^{-8}) = 955$  раз.

**Пример 12.** Выпадает ли осадок фторида бария ( $\text{ПР} = 1,1 \cdot 10^{-6}$ ) при смешивании одинаковых объемов сантимольярных растворов нитрата бария и фторида калия?

*Решение.* 1) При смешивании одинаковых объемов данных растворов объем увеличивается в два раза, а концентрации ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{F}^-$  в два раза уменьшаются и становятся равными  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

2) Фторид бария диссоциирует по схеме  $\text{BaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{F}^-$ , поэтому его произведение растворимости выражается формулой:

$$\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2.$$

Рассчитываем произведение концентраций ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{F}^-$  в растворе после смешивания данных растворов:

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = 5 \cdot 10^{-3} \cdot (5 \cdot 10^{-3})^2 = 1,25 \cdot 10^{-7}.$$

Полученная величина меньше значения  $\text{ПР}$  фторида бария, следовательно  $\text{BaF}_2$  в осадок не выпадает.

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Напишите схемы электролитической диссоциации: ортоиодной кислоты; сульфата аммония-железа (II); гидрофосфата аммония; ортомышьяковой кислоты; хромата калия; нитрата гидроксожелеза (III); ортотеллуровой кислоты; силиката натрия; гидрокарбоната железа (II); ортофосфорной кислоты; сульфата аммония; хлорида гидроксоцинка; пиррофосфорной кислоты; сульфата хрома; нитрата дигидроксоалюминия; селенистой кислоты; перманганата калия; гидроарсената калия; сернистой кислоты; сульфата калия-хрома (III); гидрокарбоната кальция; фосфористой кислоты; нитрата алюминия; нитрата гидроксовисмута (III).

2. Вычислите молярную концентрацию уксусной кислоты в растворе, при которой ее степень диссоциации равна 0,1 %.

3. Давление пара раствора, содержащего 0,05 моль сульфата натрия в 450 г воды, равно  $1,0072 \cdot 10^5$  Па при 100 °С. Определите кажущуюся степень диссоциации растворенного вещества.

4. Константа диссоциации муравьиной кислоты HCOOH равна  $1,77 \cdot 10^{-4}$ . Определите степень ее электролитической диссоциации в сантиметолярном растворе и водородный показатель этого раствора.

5. Определите кажущуюся степень диссоциации хлорида кальция в растворе, моляльность которого равна 0,1 моль/кг, если он кристаллизуется при  $-0,52$  °С.

6. Определите кажущуюся степень диссоциации хлорида натрия в 0,25 н. растворе, если этот раствор изотоничен с 0,44 М раствором глюкозы  $C_6H_{12}O_6$ .

7. При 100 °С давление пара раствора, содержащего 0,05 моль сульфата натрия в 450 г воды, равно 100,8 кПа (756,2 мм рт. ст.). Определите кажущуюся степень диссоциации  $Na_2SO_4$ .

8. Хлорид аммония массой 1,07 г растворен в 200 мл воды. Температура кипения раствора равна 100,09 °С. Определите кажущуюся степень диссоциации  $NH_4Cl$  в растворе.

9. В растворе хлорноватистой кислоты HClO ( $K = 5,0 \cdot 10^{-8}$ ) с концентрацией 0,1 моль/л степень ее диссоциации равна 0,08 %. При какой концентрации раствора она увеличивается в 10 раз?

10. Константа диссоциации азотистой кислоты равна  $5 \cdot 10^{-4}$ . Определите степень диссоциации кислоты в 0,1 М растворе и водородный показатель этого раствора.

11. Константа диссоциации сернистой кислоты по первой ступени равна  $1,3 \cdot 10^{-2}$ , а по второй  $0,6 \cdot 10^{-7}$ . Чему равны степени диссоциации сернистой кислоты  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  в децимолярном растворе и водородный показатель этого раствора?

12. Определите давление пара водного раствора гидроксида калия ( $\omega = 0,5 \%$ ) при  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Давление пара воды при этой температуре равно  $12334 \text{ Па}$ . Кажущаяся степень диссоциации гидроксида калия в этом растворе равна  $87 \%$ .

13. Определите степень диссоциации слабой уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $K = 1,754 \cdot 10^{-5}$ ) в  $0,001 \text{ М}$  растворе и водородный показатель этого раствора.

14. В растворе содержатся ионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  с концентрацией  $5 \cdot 10^{-4}$  и  $5 \cdot 10^{-1}$  моль/л, соответственно. К раствору постепенно прибавляется хромат калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Какое вещество и при какой концентрации  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  выпадает в осадок первым – хромат бария или хромат стронция, если их произведения растворимости равны  $2,3 \cdot 10^{-10}$  и  $3,6 \cdot 10^{-5}$ ?

15. При  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  в одном литре воды растворяется  $6,5 \text{ мг}$  фосфата серебра  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Вычислите произведение растворимости этого вещества.

16. Произведение растворимости карбоната кадмия равно  $2,5 \cdot 10^{-14}$ . Выпадет ли осадок, если смешать  $1 \text{ л}$   $10^{-3} \text{ М}$  раствора  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  с  $1 \text{ л}$  децимолярного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?

17. Смешано  $50 \text{ мл}$  раствора  $\text{AgNO}_3$  (концентрация  $0,1 \text{ М}$ ) и  $100 \text{ мл}$  раствора  $\text{NaCl}$  (концентрация  $0,5 \text{ М}$ ). Определите массу хлорида серебра, выпавшего в осадок, если  $\text{PP}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$ .

18. Вычислите  $\text{pH}$   $0,2 \text{ М}$  раствора муравьиной кислоты  $\text{HCOOH}$ , к одному литру которого добавлено  $3,4 \text{ г}$  формиата натрия  $\text{HCOONa}$ , если  $\alpha(\text{HCOONa}) = 93 \%$ ,  $K(\text{HCOOH}) = 1,77 \cdot 10^{-4}$ .

19. Вычислите  $\text{pH}$  раствора, полученного смешиванием  $0,5 \text{ л}$   $0,02 \text{ М}$  раствора  $\text{AlCl}_3$  и  $0,5 \text{ л}$   $1,5 \text{ М}$  раствора аммиака.

20. Вычислите водородный показатель раствора, в одном литре которого содержится  $0,2 \text{ моль}$   $\text{NaHCO}_3$  и  $1 \text{ моль}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

21. Как изменится концентрация ионов  $\text{OH}^-$  в  $1 \text{ н.}$  растворе аммиака ( $K = 1,77 \cdot 10^{-5}$ ), если к  $5 \text{ л}$  раствора добавить  $26,75 \text{ г}$  хлорида аммония, кажущаяся степень диссоциации которого  $85 \%$ ?

22. Какой объем  $1 \text{ М}$  соляной кислоты требуется добавить к  $100 \text{ мл}$   $9\%$ -го раствора  $\text{KOH}$  ( $\rho = 1,006$ ) для достижения  $\text{pH} = 5,5$ ?

23. Определите концентрацию  $\text{H}^+$ -ионов в растворе, в одном литре которого содержится  $0,1 \text{ моль}$  гидроксида аммония ( $K = 1,77 \cdot 10^{-5}$ ) и  $0,01 \text{ моль}$  карбоната аммония. Как изменится концентрация ионов  $\text{H}^+$  при разбавлении раствора в  $10$  раз?

24. Смешали  $350 \text{ мл}$   $1,4 \text{ М}$  раствора  $\text{NaOH}$  и  $650 \text{ мл}$   $1,6 \text{ М}$  раствора  $\text{NaOH}$ . Чему равен водородный показатель полученного раствора?

25. Смешали равные объемы  $0,02 \text{ М}$  раствора  $\text{KOH}$  и  $0,002 \text{ М}$  раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Чему равен  $\text{pH}$  полученного раствора?

26. Температура кристаллизации  $0,018$ -моляльного раствора гидроксида бария равна  $-0,088 \text{ }^\circ\text{C}$ . Вычислите  $\text{pH}$  этого раствора.

## Глава 13

### РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

По теме «Реакции в растворах электролитов» необходимо знать и уметь следующее.

1. Записывать в молекулярном и ионном виде уравнения ионообменных реакций с участием и образованием нерастворимого вещества, газа, слабого электролита, перевода кислых и основных солей в нормальные.

2. Устанавливать направление ионообменной реакции, если в левой и правой частях ее уравнения имеются нерастворимые вещества или слабые электролиты.

3. Определять по формуле соли тип ее гидролиза и среду раствора.

4. Записывать молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей и солеподобных соединений неметаллов.

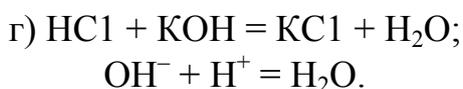
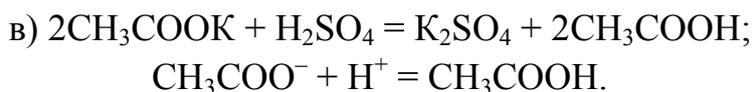
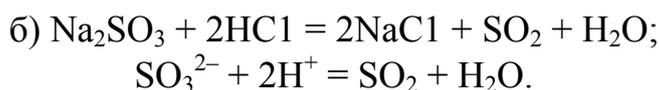
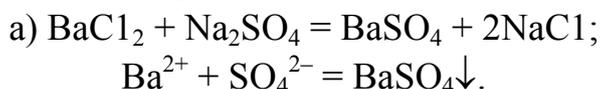
6. Устанавливать, что происходит с гидролизом данной соли (усиление, ослабление, изменений нет) при разбавлении раствора и введении в ее раствор других веществ.

3. Сравнить соли по полноте их гидролиза (без расчетов) и рассчитывать константу и степень гидролиза солей.

#### ПРИМЕРЫ ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАДАНИЙ

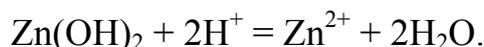
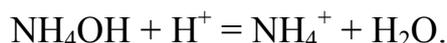
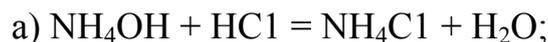
**Пример 1.** Напишите в молекулярной и молекулярно-ионной формах уравнения реакций между следующими веществами: а)  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; б)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{HCl}$ ; в)  $\text{CH}_3\text{COOK}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; г)  $\text{HCl}$  и  $\text{KOH}$ .

*Решение.* Обменные реакции между электролитами практически необратимы и идут до конца в случае образования малорастворимых, малодиссоциирующих и газообразных соединений. При составлении молекулярно-ионных уравнений малорастворимые, малодиссоциирующие и газообразные вещества записываются в виде молекул, а сильные электролиты в виде ионов, на которые они диссоциируют. Следовательно, уравнения реакций между веществами таковы:



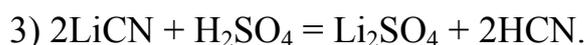
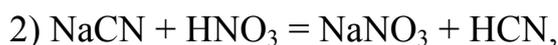
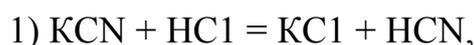
**Пример 2.** Напишите в молекулярно-ионном виде реакции между: а) гидроксидом аммония и соляной кислотой, б) гидроксидом цинка и серной кислотой, в) гидроксидом цинка и гидроксидом натрия.

*Решение.* При выполнении этого задания следует иметь в виду, что гидроксид аммония и вода являются слабыми электролитами (поэтому их формулы записываются в молекулярном виде), а малорастворимый гидроксид цинка проявляет амфотерные свойства (взаимодействует с кислотами и щелочами):



**Пример 3.** Приведено сокращенное ионно-молекулярное уравнение:  $\text{CN}^- + \text{H}^+ = \text{HCN}$ . Составьте по нему несколько возможных молекулярных уравнений.

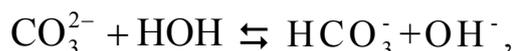
*Решение.* В левой части данного уравнения указаны свободные ионы  $\text{CN}^-$  и  $\text{H}^+$ . Эти ионы образуются при диссоциации каких-либо растворимых сильных электролитов. Ионы  $\text{CN}^-$  могут образовываться при диссоциации, например, KCN, NaCN, LiCN; ионы  $\text{H}^+$  образуются при диссоциации любых сильных кислот. Таким образом, молекулярные уравнения реакций можно записать в следующих вариантах:



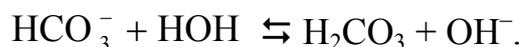
**Пример 4.** Напишите уравнения ступенчатого гидролиза карбоната натрия, ортофосфата калия, нитрата цинка и хлорида алюминия, укажите среду растворов.

*Решение.* 1) Гидролиз карбоната натрия идет в две ступени.

– первая ступень:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$ ,



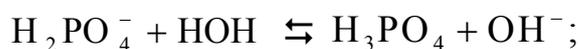
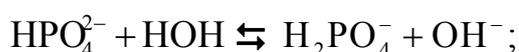
– вторая ступень:  $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ ,



В связи с тем, что гидрокарбонат-ион  $\text{HCO}_3^-$  имеет больший, чем карбонат-ион  $\text{CO}_3^{2-}$ , размер и в два раза меньший заряд, его поляри-

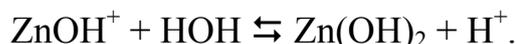
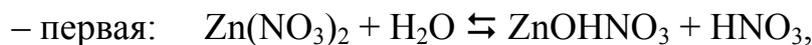
зующее действие незначительно. Поэтому вторая ступень гидролиза практически не идет и ее можно не учитывать. Отсутствие второй ступени гидролиза можно объяснить и тем, что накопление в растворе  $\text{OH}^-$ -ионов при гидролизе по первой ступени препятствует их образованию по второй (в соответствии с принципом Ле Шателье). Среда раствора – щелочная ( $\text{pH} > 7$ ).

2) При гидролизе ортофосфата калия возможны три ступени:



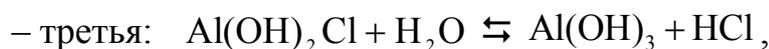
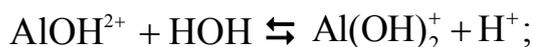
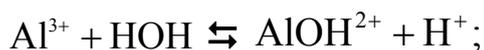
практически реакция протекает по первой ступени и в незначительной степени по второй, третья ступень при обычных условиях не наблюдается. Среда раствора – щелочная ( $\text{pH} > 7$ ).

3) Гидролиз нитрата цинка идет в две ступени:



Катионы гидроксоцинка  $\text{ZnOH}^+$  имеют, по сравнению с катионами  $\text{Zn}^{2+}$ , больший размер и в два раза меньший заряд; их поляризующее действие невелико, поэтому вторая ступень гидролиза практически не идет. Подавление второй ступени гидролиза можно объяснить и тем, что накопление в растворе  $\text{H}^+$ -ионов на первой ступени препятствует их образованию по второй. Среда раствора – кислая ( $\text{pH} < 7$ ).

4) При гидролизе хлорида алюминия возможны три ступени:



При обычных условиях почти нацело проходит гидролиз по первой ступени и частично по второй. Среда раствора – кислая ( $\text{pH} < 7$ ).

**Пример 5.** Вычислите константу гидролиза хлорида аммония, степень гидролиза в 0,1 М растворе и pH этого раствора. По результатам вычислений сделайте вывод.

*Решение.* 1) Записываем уравнение гидролиза и выражение константы гидролиза:



$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

2) Умножая числитель и знаменатель правой части выражения на концентрацию гидроксид-ионов, получаем формулу для расчета константы гидролиза и вычисляем ее по справочным данным:

$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

3) По закону разбавления Оствальда вычисляем степень гидролиза:

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{K_r}{C_M}} = \sqrt{\frac{5,6 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,5 \cdot 10^{-5} = 7,5 \cdot 10^{-3} \%$$

4) Рассчитываем концентрацию ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = \alpha_r \cdot C_M = 7,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 7,5 \cdot 10^{-6}$$

5) Вычисляем водородный показатель раствора:

$$\text{pH} = -\lg(7,5 \cdot 10^{-6}) = 5,1$$

Из результатов вычисления следует, что гидролиз хлорида аммония протекает в незначительной степени, среда раствора кислая.

**Пример 6.** Вычислите константу гидролиза цианида калия, степень гидролиза в 0,1 М растворе и pH этого раствора. По результатам вычислений сделайте вывод.

*Решение.* Последовательность решения такая же, как и в предыдущем примере, только во втором действии правую часть выражения для константы гидролиза умножаем и делим на концентрацию катионов водорода.



$$K_r = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

$$2) K_r = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K(\text{HCN})} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-10}} = 1,6 \cdot 10^{-5}.$$

$$3) \alpha_r = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 4,0 \cdot 10^{-3} = 0,4 \text{ \%}.$$

$$4) [\text{OH}^-] = 4,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 4,0 \cdot 10^{-4}.$$

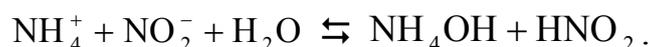
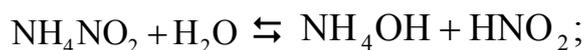
$$5) \text{pOH} = -\lg(4,0 \cdot 10^{-4}) = 3,4.$$

$$6) \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,4 = 11,6.$$

Гидролиз цианида калия протекает полнее, чем хлорида аммония, поскольку HCN является слабым электролитом (слабее, чем NH<sub>4</sub>OH); среда раствора щелочная.

**Пример 7.** Вычислите константу гидролиза нитрита аммония и определите степень гидролиза в децимолярном растворе. Сделайте вывод и определите среду раствора.

*Решение.* 1) Записываем уравнение гидролиза и выражение константы гидролиза:



$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{HNO}_2]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}.$$

2) Умножаем числитель и знаменатель правой части выражения константы гидролиза на концентрацию катионов H<sup>+</sup> и анионов OH<sup>-</sup>, получаем формулу для расчета константы гидролиза по справочным данным:

$$\begin{aligned} K_r &= \frac{[\text{HCN}][\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-][\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K(\text{NH}_4\text{OH})K(\text{HNO}_2)} = \\ &= \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 5,1 \cdot 10^{-4}} = 1 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

3) Вычисляем степень гидролиза:

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-6}}{0,1}} = 3,2 \cdot 10^{-3} = 0,32 \text{ \%}.$$

Среда раствора слабокислая, так как из двух образующихся слабых электролитов (NH<sub>4</sub>OH и HNO<sub>2</sub>) азотистая кислота имеет большее значение константы диссоциации.

**Пример 8.** Определите константу гидролиза ортофосфата калия по всем ступеням, вычислите степень гидролиза в 0,1 М растворе и рН этого раствора. Необходимо ли при вычислении рН учитывать все ступени гидролиза?

*Решение.* 1) Записываем уравнение гидролиза по первой ступени и проводим вычисления константы и степени гидролиза:



$$K_{1,r} = \frac{K_w}{K_3(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,4 \cdot 10^{-13}} = 2,3 \cdot 10^{-2};$$

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{2,3 \cdot 10^{-2}}{0,1}} = 0,48 = 48 \text{ \%}.$$

2) Проводим такие же расчеты для второй ступени гидролиза:



$$K_{2,r} = \frac{K_w}{K_2(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,6 \cdot 10^{-7};$$

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-7}}{0,1}} = 1,3 \cdot 10^{-3} = 0,13 \text{ \%}.$$

3) Аналогичные расчеты проводим для третьей ступени гидролиза:



$$K_{3,r} = \frac{K_w}{K_1(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{7,6 \cdot 10^{-3}} = 1,3 \cdot 10^{-12};$$

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{1,3 \cdot 10^{-12}}{0,1}} = 3,6 \cdot 10^{-6} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ \%}.$$

Расчеты показывают, что степени гидролиза ортофосфата калия по второй и третьей ступеням по сравнению с первой ступенью гидролиза незначительна, поэтому их можно не учитывать. Дальнейшие расчеты проводим только для первой ступени.

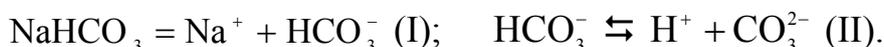
4)  $[\text{OH}^-] = \alpha_r \cdot C_M = 0,48 \cdot 0,1 = 4,8 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

5)  $\text{pOH} = -\lg(4,8 \cdot 10^{-2}) = 1,3$ .

6)  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,3 = 12,7$ .

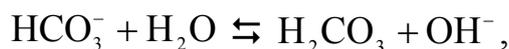
**Пример 9.** Определите среду растворов гидрокарбоната натрия и гидросульфита натрия.

*Решение.* 1) Рассмотрим сначала процессы в растворе гидрокарбоната натрия. Диссоциация этой соли идет в две ступени, катионы водорода образуются на второй ступени:



Константа диссоциации по второй ступени – это  $K_2$  угольной кислоты, равная  $4,8 \cdot 10^{-11}$ .

Гидролиз гидрокарбоната натрия описывается уравнением

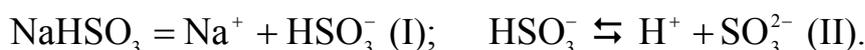


константа которого равна:

$$K_r = \frac{K_w}{K_1(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-8}.$$

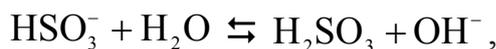
Константа гидролиза заметно больше константы диссоциации, поэтому раствор  $\text{NaHCO}_3$  имеет щелочную среду.

2) В такой же последовательности рассмотрим процессы в растворе гидросульфита натрия:



Константа диссоциации по второй ступени – это  $K_2$  сернистой кислоты, равная  $6,2 \cdot 10^{-8}$ .

Гидролиз гидросульфита натрия описывается уравнением



константа гидролиза равна:

$$K_r = \frac{K_w}{K_1(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-2}} = 5,9 \cdot 10^{-13}.$$

В этом случае константа диссоциации больше константы гидролиза, поэтому раствор  $\text{NaHSO}_3$  имеет кислую среду.

**Пример 10.** Покажите уравнениями реакций взаимное усиление гидролиза при смешивании солей хрома (III) и карбонатов щелочных металлов.

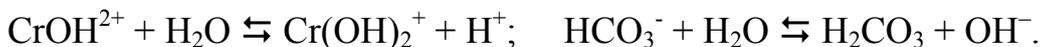
*Решение.* Первые ступени обратимого гидролиза солей хрома (III) и карбонатов щелочных металлов описываются следующими ионными уравнениями:



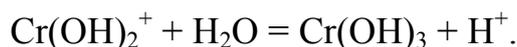
При смешивании растворов гидролиз становится необратимым и проходит до конца вследствие нейтрализации кислоты ( $\text{H}^+$ ) щелочью ( $\text{OH}^-$ ):



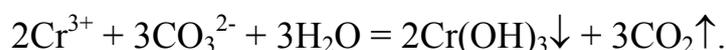
Это способствует протеканию вторых ступеней гидролиза:



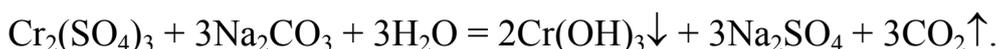
Кислота и щелочь, образующиеся на второй ступени, также нейтрализуют друг друга, что вызывает протекание третьей ступени гидролиза соли хрома (III):



Суммируя все ступени процесса с учетом того, что угольная кислота разлагается в момент образования ( $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ), получаем общее уравнение реакции в ионном виде:



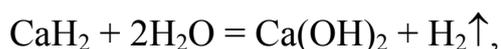
Пример молекулярного уравнения:



**Пример 11.** Объясните особенности гидролиза гидридов, нитридов, карбидов и сульфидов.

*Решение.* Гидролиз таких солеобразных бинарных соединений, как гидриды, нитриды, фосфида, карбиды, сульфиды и др., протекает своеобразно.

Солеобразные гидриды металлов разлагаются водой с образованием водорода, нитриды – аммиака, а фосфида – фосфина:



Солеобразные карбиды металлов подразделяются на метаниды и ацетилениды. Метаниды при гидролизе образуют метан:



а ацетилениды – ацетилен:



Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов растворяются в воде и гидролизуются обратимо:



Сульфиды железа (III), хрома (III), алюминия и некоторые другие полностью разлагаются водой с выделением сероводорода, например:

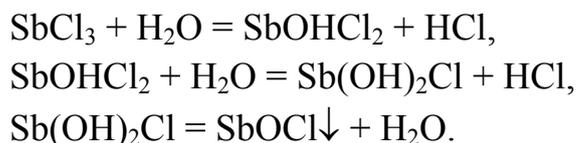


Получение этих сульфидов в водных растворах невозможно; их синтезируют в неводных средах или методом непосредственного взаимодействия металла с серой.

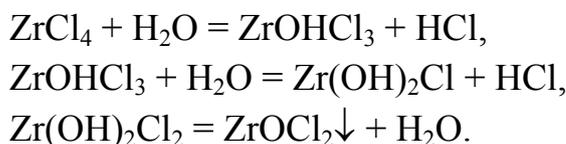
Остальные сульфиды в воде практически не растворяются, поэтому гидролизу не подвержены.

**Пример 12.** Напишите уравнения реакций гидролиза солеобразных соединений с преимущественно ковалентной связью.

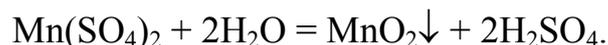
*Решение.* Солеобразные соединения сурьмы (III), титана (IV), циркония (IV) и другие гидролизуются практически необратимо с образованием малорастворимых оксосолей и гидратированных оксидов. Например, гидролиз хлорида сурьмы (III) идет с образованием малорастворимого хлорида оксосурьмы (III):



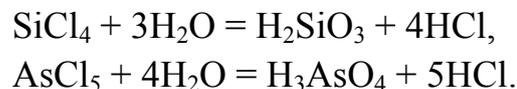
Также идет гидролиз хлорида циркония (IV):



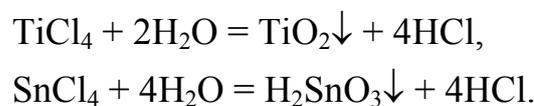
Иногда при гидролизе образуются нерастворимые оксиды:



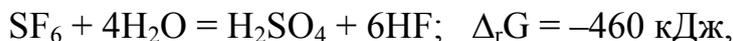
Солеобразные галогениды неметаллов, такие как  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{AsCl}_5$  и др., взаимодействуют с водой необратимо с образованием двух кислот: галогеноводородной и оксокислоты неметалла:



Галогениды амфотерных металлов в степени окисления +4 и выше, такие как  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{PbF}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  и др., не являются солями; это вещества молекулярного строения с ковалентно-полярными связями. Их гидролиз протекает также необратимо с образованием галогеноводородных кислот и оксидов или оксокислот металлов:



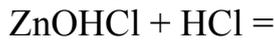
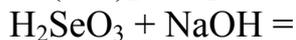
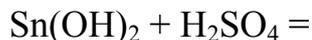
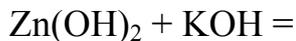
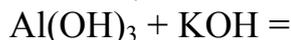
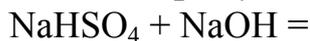
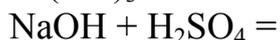
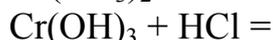
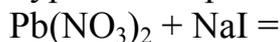
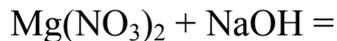
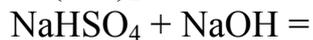
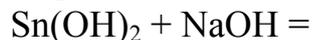
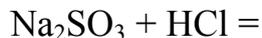
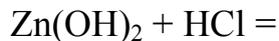
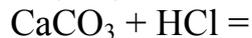
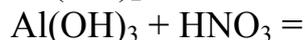
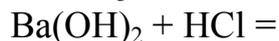
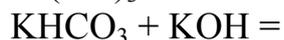
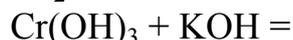
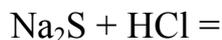
В некоторых случаях гидролиз подобных соединений не идет из-за кинетических затруднений. Например, гидролиз тетрахлорида углерода и гексафторида серы термодинамически возможен:



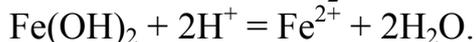
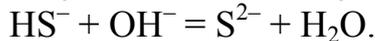
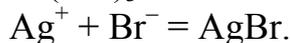
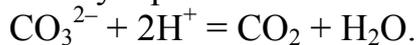
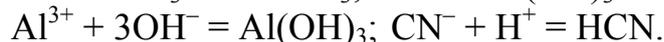
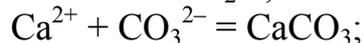
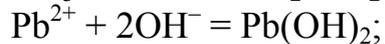
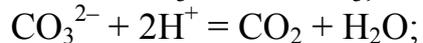
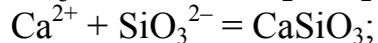
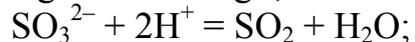
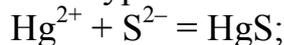
но при обычных условиях не протекает, так как молекулы воды не могут подойти к центральным атомам на такое расстояние, при котором возможно образование связей С–О и S–О: атомы углерода и серы полностью закрыты для взаимодействия с водой тетраэдрическим окружением атомов хлора и октаэдрическим окружением атомов фтора.

### ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций:



2. К ионным уравнениям подберите молекулярные:



3. Напишите молекулярные и ионные уравнения гидролиза следующих веществ: KCN,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,

$\text{NH}_4\text{NO}_2$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{NaClO}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{ClF}_3$ .

4. Вычислите константу гидролиза фторида натрия. Определите степень гидролиза в децимолярном растворе и водородный показатель этого раствора.

5. Вычислите константу гидролиза нитрита натрия. Определите степень гидролиза при концентрациях 0,1 М и  $1 \cdot 10^{-3}$  М. Определите водородный показатель децимолярного раствора.

6. Укажите соль, при добавлении которой к раствору сульфида натрия гидролиз: а) усиливается; б) ослабляется.

7. Вычислите константу гидролиза гипохлорита натрия. Определите степень гидролиза при концентрациях  $\text{NaClO}$  0,1 М и  $10^{-3}$  М. Определите водородный показатель миллимолярного раствора.

8. Вычислите константу гидролиза сульфита калия в децимолярном растворе. Вычислите рН этого раствора. Есть ли необходимость при расчете водородного показателя учитывать обе ступени гидролиза?

9. Вычислите константу гидролиза нитрита натрия. Определите степень гидролиза в 0,01 М растворе. Вычислите водородный показатель этого раствора.

10. Вычислите константу гидролиза гипохлорита калия. Определите степень гидролиза в 0,1 М и в  $1 \cdot 10^{-3}$  М растворах. Сделайте вывод о влиянии разбавления раствора на полноту гидролиза. Определите водородный показатель растворов.

11. Вычислите константу гидролиза нитрита бария. Рассчитайте степень гидролиза в децимолярном растворе. Определите водородный показатель раствора.

12. Вычислите константу гидролиза карбоната калия по обеим ступеням. Определите степень гидролиза в децимолярном растворе. Рассчитайте водородный показатель раствора. Есть ли необходимость при расчете водородного показателя учитывать обе ступени гидролиза?

## Глава 14

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

По теме «Электрохимические процессы» необходимо знать и уметь следующее.

1. Объяснять механизм возникновения электродного потенциала на металлах, рассчитывать их значения по уравнению Нернста, знать свойства ряда напряжений металлов, устройство и назначение водородного электрода.

2. Объяснять принцип действия гальванических элементов, записывать уравнения токообразующих реакций, вычислять электродвижущую силу.

3. Знать особенности концентрационных элементов, топливных элементов и аккумуляторов и приводить их примеры.

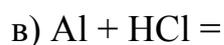
4. Записывать схемы и уравнения процессов электролиза, приводить примеры получения и очистки веществ электролизом, проводить количественные расчеты процессов электролиза.

5. Вычислять по значениям электрохимических потенциалов константы равновесия окислительно-восстановительных реакций.

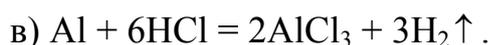
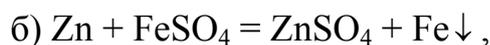
6. Объяснять процесс электрохимической коррозии металлов, знать методы их защиты от коррозии.

#### ПРИМЕРЫ ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАДАНИЙ

**Пример 1.** Исходя из закономерностей ряда напряжений металлов, закончите уравнения возможных реакций:



*Решение.* В соответствии со свойствами **ряда напряжений** металлов, возможны реакции б) и в), в этих случаях металлы расположены в ряду напряжений левее водорода:



**Пример 2.** Вычислите электродный потенциал цинка в растворе его соли, в котором концентрация ионов  $\text{Zn}^{2+}$  равна  $1 \cdot 10^{-3}$  М.

*Решение.* Вычисление проводим по **уравнению Нернста**:

$$E_{\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}} + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg(1 \cdot 10^{-3}) = -0,85 \text{ В.}$$

**Пример 3.** Определите анод и катод в свинцово-цинковом гальваническом элементе и напишите его электрохимическую схему.

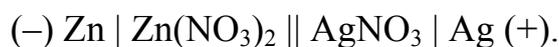
*Решение.* Стандартный электродный потенциал свинца ( $-0,13$  В) более положителен, чем цинка ( $-0,76$  В), поэтому **анодом** (отрицательным полюсом) будет более активный металл – цинк, а **катодом** (положительным полюсом) – свинец.

В условии задачи конкретно не указывается, в растворы каких солей погружены цинк и свинец, но ясно, что в составе этих солей должны быть ионы  $Zn^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ , поэтому электрохимическую схему **гальванического элемента** записываем в кратком виде:

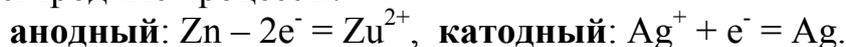


**Пример 4.** Гальванический элемент состоит из цинкового и серебряного электродов в растворах их нитратов. Составьте электрохимическую схему элемента, напишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции. Вычислите ЭДС: а) при стандартных условиях; б) при концентрациях  $0,01$  М (нитрат цинка) и  $2$  М (нитрат серебра) и стандартной температуре ( $25$  °С).

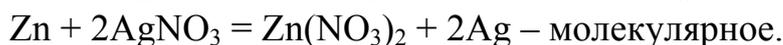
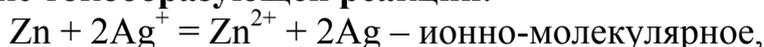
*Решение.* 1) Цинк, как более активный металл, является анодом, а серебро – катодом, поэтому электрохимическая схема данного гальванического элемента такая:



2) Электродные процессы:



3) Уравнение **токообразующей реакции**:



4) **Электродвижущая сила (ЭДС)** элемента при стандартных условиях (концентрации ионов металлов в растворах равны  $1$  моль/л):

$$\xi = \Delta E = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = 0,80 - (-0,76) = 1,56 \text{ В.}$$

5) Электродный потенциал цинка при концентрации  $0,01$  М:

$$E_{Zn} = -0,76 + \frac{0,059}{1} \lg 0,01 = -0,76 - 0,059 = -0,82 \text{ В.}$$

6) Электродный потенциал серебра при концентрации  $2$  М:

$$E_{Ag} = 0,80 + \frac{0,059}{1} \lg 2 = 0,80 + 0,018 = 0,82 \text{ В.}$$

7) **Электродвижущая сила** элемента при данных концентрациях:

$$\xi = E_{Ag} - E_{Zn} = 0,82 - (-0,82) = 1,64 \text{ В.}$$

**Пример 5.** В гальваническом элементе электродами является марганец и другой менее активный неизвестный металл. Стандартная ЭДС равна 1,98 В. Из какого металла изготовлен второй электрод?

*Решение.* Находим электродный потенциал неизвестного металла:

$$\xi = E^\circ_{\text{Me}} - E^\circ_{\text{Mn}}; \quad 1,98 = E^\circ_{\text{Me}} - (-1,18); \quad E^\circ_{\text{Me}} = 0,80 \text{ В.}$$

По таблице стандартных электродных потенциалов находим металл – серебро.

**Пример 6.** ЭДС элемента, образованного никелем в растворе его соли с концентрацией ионов  $\text{Ni}^{2+}$   $1 \cdot 10^{-4}$  М и серебром в растворе соли, равна 1,108 В. Определите концентрацию ионов  $\text{Ag}^+$  в растворе.

*Решение.* 1) Вычисляем по уравнению Нернста электродный потенциал никеля при данной концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в растворе:

$$E_{\text{Ni}} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg(1 \cdot 10^{-4}) = -0,25 + \frac{0,059 \cdot (-4)}{2} = -0,368 \text{ В.}$$

2) Зная ЭДС элемента, вычисляем электродный потенциал серебра:

$$\xi = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Ni}}; \quad 1,108 = E_{\text{Ag}} - (-0,368); \quad E_{\text{Ag}} = 0,74 \text{ В.}$$

3) По уравнению Нернста, записанному для электродного потенциала серебра, находим концентрацию ионов  $\text{Ag}^+$  в растворе:

$$E_{\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}} + 0,059 \cdot \lg[\text{Ag}^+]; \quad 0,74 = 0,80 + 0,059 \cdot \lg[\text{Ag}^+].$$

$$0,059 \cdot \lg[\text{Ag}^+] = -0,06; \quad \lg[\text{Ag}^+] = -1; \quad [\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ М.}$$

**Пример 7.** Вычислите ЭДС медного концентрационного элемента, если концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  у одного электрода равна 1 М, а у другого  $1 \cdot 10^{-3}$  М.

$$\text{Решение. } \xi = 0,059 \cdot \lg \frac{C_1}{C_2} = 0,059 \cdot \lg \frac{1}{10^{-3}} = 0,059 \cdot \lg 10^3 = 0,177 \text{ В.}$$

**Пример 8.** Опишите электролиз растворов  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NiSO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

*Решение.* При описании электролиза приводится схема диссоциации вещества, уравнения полуреакций на **катоде** (К-) и на **аноде** (А+) (заряд катода и анода при электролизе противоположны таковым в гальванических элементах), уравнения вторичных процессов и суммарное уравнение электролиза. Рассмотрим электролиз раствора хлорида натрия.

Электролитическая диссоциация:  $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ .

Процесс на катоде К-:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ .

Вторичный процесс:  $\text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{NaOH}$ .

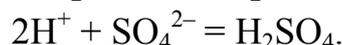
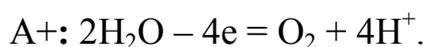
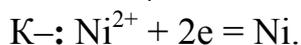
Процесс на аноде А+:  $2\text{Cl}^- - 2\text{e} = \text{Cl}_2$ .

Суммарное уравнение:



Электролиз растворов сульфата никеля и сульфата калия показываем без подробных пояснений:

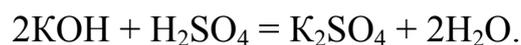
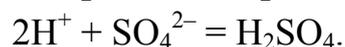
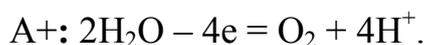
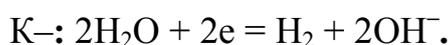
Раствор сульфата никеля:



Суммарное уравнение:



Раствор сульфата калия:



Суммарное уравнение:



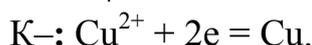
**Пример 9.** Какая масса меди выделяется на катоде при электролизе раствора сульфата меди (II) в течение 40 мин при силе тока 12 А?

*Решение.* Молярная масса эквивалента меди равна молярной массе атома (63,5 г/моль), поделенной на валентность (2), то есть 31,8 г/моль. Массу меди вычисляем по объединенному **закону Фарадея**:

$$m = \frac{M_{\text{эк}} \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{31,8 \text{ г/моль} \cdot 12 \text{ А} \cdot 40 \cdot 60 \text{ с}}{96500 \text{ Кл/моль}} = 9,5 \text{ г}.$$

**Пример 10.** Опишите электролиз раствора сульфата меди (II) при применении анода: 1) из графита; 2) из меди.

*Решение.* В первом случае схемы электродных процессов и уравнение электролиза следующие:

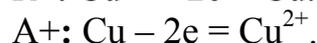
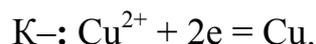


Суммарное уравнение:



Из общего уравнения следует, что образуется медь (на катоде), кислород (на аноде) и серная кислота (в растворе).

Во втором случае:



Видно, что в данном случае новых веществ не образуется; происходит перенос меди с анода на катод: на аноде медь окисляется (переходит в раствор), а на катоде восстанавливается (осаждается). Такие процессы используются при очистке металлов от примесей, нанесении металлических покрытий и т. д.

**Пример 11.** Какое время следует пропускать ток силой 0,5 А через раствор  $\text{AgNO}_3$  для выделения на катоде 0,27 г серебра?

*Решение.* Время электролиза можно определить по закону Фарадея:

$$\tau = \frac{m \cdot F}{M_{\text{эк}} \cdot J} = \frac{0,27 \cdot 96500}{107,87 \cdot 0,5} = 483 \text{ с} \approx 8 \text{ мин.}$$

**Пример 12.** При электролизе раствора сульфата некоторого двухвалентного металла на катоде выделилось 104,8 г металла. Сила тока была равна 5 А, время электролиза 10 ч. Какой металл был получен при электролизе?

*Решение.* Молярную массу эквивалентов металла можно определить по закону Фарадея :

$$M_{\text{эк}} = \frac{m \cdot F}{J \cdot \tau} = \frac{104,8 \cdot 96500}{5 \cdot 10 \cdot 3600} = 56,2 \text{ г/моль.}$$

Поскольку молярная масса металла равна молярной массе эквивалента, умноженной на валентность, то значение молярной массы равно 112,4 г/моль. В Периодической системе находим металл, это кадмий.

**Пример 13.** При электролизе раствора  $\text{AgNO}_3$  в течение 5 ч при силе тока 30 А на катоде выделилось 576 г серебра. Определите выход по току.

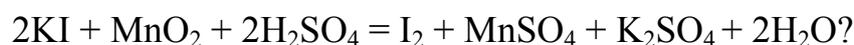
*Решение.* 1) Вычисляем теоретическую массу серебра:

$$m = \frac{M_{\text{эк}} \cdot J \cdot \tau}{F} = \frac{107,87 \cdot 30 \cdot 5 \cdot 3600}{96500} = 603,6 \text{ г.}$$

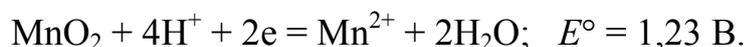
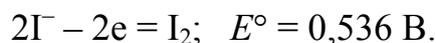
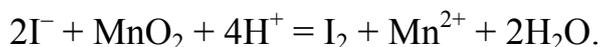
2) Находим выход по току:

$$\eta = \frac{576}{603,6} 100 = 95,4 \text{ \%}.$$

**Пример 14.** В каком направлении будет протекать реакция:



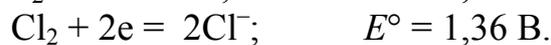
*Решение.* 1) Запишем реакцию в сокращенной ионно-молекулярной форме, разделим на полуреакции и найдем в справочнике стандартные потенциалы полуреакций:



Видно, что вторая полуреакция имеет больший потенциал, следовательно оксид марганца (IV) будет выступать окислителем, реакция будет самопроизвольно протекать слева направо.

**Пример 15.** Может ли ион  $\text{Fe}^{3+}$  окислить галогенид-ионы?

*Решение.* Сравним потенциалы полуреакций:



Потенциал полуреакции  $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$  (0,77 В) превышает потенциал полуреакции  $\text{I}_2 + 2e = 2\Gamma$  ( $E^\circ = 0,536 \text{ В}$ ), поэтому ион  $\text{Fe}^{3+}$  будет окислять ионы  $\Gamma$ , например по реакции:



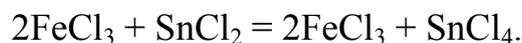
Остальные ионы ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) ионами  $\text{Fe}^{3+}$  окислены быть не могут. Напротив, галогены  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  будут окислять ионы  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ , например по реакции:



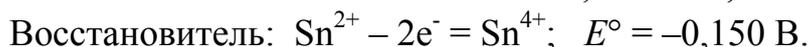
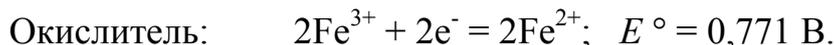
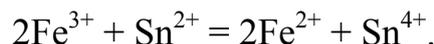
**Пример 16.** Выведите формулу для расчета константы равновесия окислительно-восстановительных реакций.

*Решение.* Такую формулу можно вывести для реакций, протекающих при стандартной температуре.

Рассмотрим в качестве примера реакцию:



Представим ее в ионном виде и в виде полуреакций:



Запишем уравнение Нернста для потенциалов окислителя и восстановителя сначала в исходном виде, а затем после преобразования натурального логарифма в десятичный:

$$E_{\text{ок}} = E^{\circ}_{\text{ок}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2}; \quad E_{\text{вос}} = E^{\circ}_{\text{вос}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]};$$

$$E_{\text{ок}} = E^{\circ}_{\text{ок}} + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2}; \quad E_{\text{вос}} = E^{\circ}_{\text{вос}} + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

В связи с тем что при 25 °С (298 К) величина  $2,3RT/F = 0,059$ , выражения для потенциалов окислителя и восстановителя приобретают вид:

$$E_{\text{ок}} = E^{\circ}_{\text{ок}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2}; \quad E_{\text{вос}} = E^{\circ}_{\text{вос}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

В состоянии равновесия  $\varphi_{\text{ок}} = \varphi_{\text{вос}}$ , следовательно, можно приравнять правые части формул:

$$\varphi^{\circ}_{\text{ок}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2} = \varphi^{\circ}_{\text{вос}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]};$$

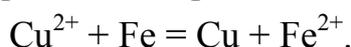
$$\text{или} \quad E^{\circ}_{\text{ок}} - E^{\circ}_{\text{вос}} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{Sn}^{2+}]}$$

В последней формуле выражение под знаком логарифма является выражением для константы равновесия реакции, следовательно:

$$E^{\circ}_{\text{ок}} - E^{\circ}_{\text{вос}} = \frac{0,059}{n} \lg K; \quad \lg K = \frac{(E^{\circ}_{\text{ок}} - E^{\circ}_{\text{вос}})n}{0,059}$$

**Пример 17.** Можно ли полностью восстановить медь из раствора ее соли железными опилками?

*Решение.* Константа равновесия реакции



выражается уравнением:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Разность стандартных потенциалов полуреакций



составляет 0,78 В [0,34 – (–0,44)].

Логарифм константы равновесия связан с разностью потенциалов соотношениями:

$$\Delta G = -nF\Delta E; \quad \Delta G = -RT \ln K; \quad \ln K = \frac{nF\Delta E}{RT}$$

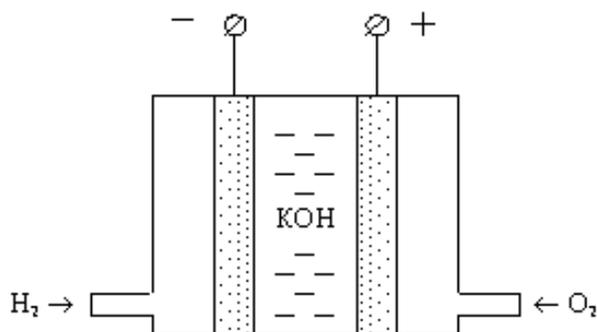
Следовательно:

$$\ln K = \frac{0,78 \cdot 2}{0,0256} = 60,8; \quad K = e^{60,8} = 2,5 \cdot 10^{26}.$$

Из расчета следует, что в состоянии равновесия концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе больше концентрации оставшихся в нем ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $2,5 \cdot 10^{26}$  раз, следовательно, данная реакция практически необратима, то есть вся медь восстанавливается из раствора ее соли железными опилками.

**Пример 18.** Опишите работу водородно-кислородного топливного элемента.

*Решение.* **Топливные элементы** – это химические источники длительного действия, работающие или за счет непрерывного подвода топлива и окислителя в количестве, пропорциональном току разряда, или за счет непрерывной регенерации их тепловым или химическим методом. На рисунке приведена схема кислородно-водородного топливного элемента, в котором происходит электрохимическое окисление водорода кислородом.



Электролитом в этом топливном элементе является концентрированный раствор гидроксида калия, а электроды изготовлены из двухслойного пористого никеля. Мелкопористый слой электродов обращен в сторону электролита и пропитан им. Крупнопористый слой обращен в сторону газов. Таким образом, на электродах создана развитая поверхность контакта трех фаз: твердой, жидкой и газообразной. Водород адсорбируется на поверхности никеля и доставляется по его развитой поверхности к точкам контакта с электролитом.

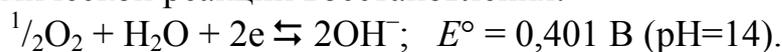
Электрохимическая схема этого элемента записывается так:



Потенциал электрода обусловлен равновесием реакции окисления водорода:



Кислород также после адсорбции на никеле и доставки к зоне реакции обеспечивает положительный потенциал электрода за счет равновесия электрохимической реакции восстановления:



При замыкании внешней цепи равновесие на электродах смещается вправо и суммарная токообразующая реакция – это реакция образования воды:



Стандартная величина ЭДС водородно-кислородного топливного элемента равна:

$$\xi = \Delta E = 0,401 - (-0,828) = 1,229 \text{ В}.$$

**Пример 19.** Опишите работу свинцового аккумулятора.

*Решение.* **Аккумуляторы** – это химические источники тока многократного действия. После разряда они подлежат заряду с целью восстановления их работоспособности. Поэтому аккумуляторы могут быть созданы только на основе обратимых электрохимических систем. Это означает, что при заряде на электродах аккумулятора протекают электрохимические процессы, прямо противоположные реакциям разряда. В результате заряда активные материалы переводятся в исходное (заряженное) состояние.

При заряде аккумулятор подключается к источнику постоянного тока – выпрямителю. При этом «плюс» аккумулятора соединяется с «плюсом» выпрямителя, а «минус» – с «минусом». Срок службы аккумуляторов колеблется от нескольких до 15–20 лет, а число зарядно-разрядных циклов составляет от 300–500 до 15–16 тысяч циклов.

Наиболее широко применяется свинцовый (автомобильный) аккумулятор:



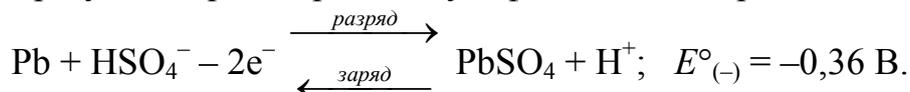
Электроды свинцового аккумулятора представляют собой свинцовые решетки, заполненные рыхлым (в виде губки) металлическим свинцом у отрицательных пластин и диоксидом свинца у положительных. Благодаря большому разрядному току аккумулятор широко используется для запуска двигателей внутреннего сгорания на автомобильном транспорте: 70–80 % добываемого в мире свинца расходуется на производство этих аккумуляторов.

В свинцовом аккумуляторе в качестве электролита применяется серная кислота с концентрацией 33–37 %. Диссоциация кислоты при этой концентрации происходит, в основном, по первой ступени:

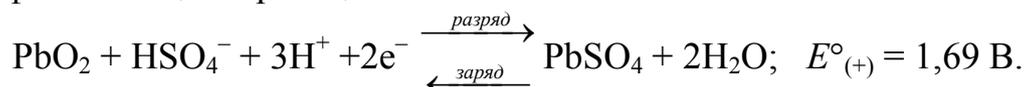


поэтому в электродных реакциях принимают участие ионы  $\text{HSO}_4^-$ .

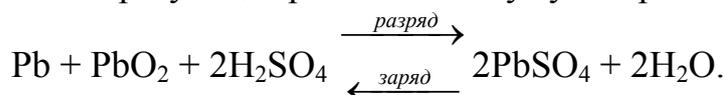
На отрицательном электроде губчатый свинец при разрядке окисляется, образуя малорастворимый сульфат свинца по реакции



При зарядке происходит обратная реакция. На положительном электроде при разрядке происходит восстановление диоксида свинца до сульфата свинца по реакции:



Суммарная токообразующая реакция в аккумуляторе



называется реакцией двойной сульфатизации, а стандартная ЭДС аккумулятора составляет:

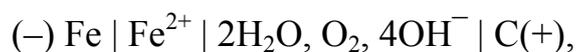
$$\xi = \Delta E = 1,69 - (-0,36) = 2,05 \text{ В.}$$

Необходимое напряжение 12 В достигается тем, что в аккумуляторной батарее параллельно работают шесть пар электродов.

**Пример 20.** Составьте схему гальванического элемента, образующегося при коррозии стали во влажной атмосфере. Запишите уравнения протекающих при этом реакций.

*Решение.* При контакте металла с электролитом на металле устанавливается равновесный электродный потенциал. Его увеличение называется электродной **поляризацией**; поляризация способствует ослаблению коррозии. Уменьшение электродного потенциала по сравнению с равновесным называется **деполяризацией**; деполяризация способствует увеличению скорости коррозии. Частицы, которые принимают электроны в катодном процессе (молекулы кислорода или ионы водорода) называются **деполяризаторами**.

Коррозия железа в контакте с углеродом (обычная углеродистая сталь) во влажной атмосфере происходит в результате возникновения микрогальванических элементов, анодными участками которых является металл, а катодными – включения углерода (или карбид железа  $\text{Fe}_3\text{C}$ ). При составлении схемы коррозионного гальванического элемента слева указывают анод, а справа – катод. Полная форма записи данного элемента имеют вид:



сокращенная:



Кислород в нейтральной среде восстанавливается на катодных участках металла по уравнению:

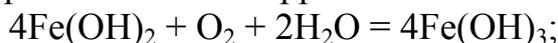


т. е. деполяризация осуществляется за счет растворенного кислорода.

Таким образом, при коррозии железа в нейтральной среде в гальваническом элементе протекают следующие процессы:



Побочные химические реакции, протекающие с участием продуктов электрохимической коррозии железа:



Соединение FeOОН (гетит) представляет собой частично дегидратированную форму гидроксида Fe(III) и является основным компонентом ржавчины.

**Пример 21.** Объясните, как влияет на коррозию металла его контакт с другим металлом.

*Решение.* Коррозия металла ускоряется или замедляется при его контакте с другими металлами. При объяснении коррозионного процесса необходимо использовать ряд напряжений металлов. Чем дальше металлы находятся в этом ряду друг от друга, тем больше электродвижущая сила возникающего между ними коррозионного гальванического элемента ( $\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$ ), а следовательно, термодинамическая вероятность процесса коррозии увеличивается.

При контакте данного металла с *менее активным* металлом, расположенном в ряду напряжений металлов правее, данный металл становится анодом и окисляется (разрушается). При контакте металла с более активным металлом основной металл наоборот становится катодом, при этом начинает корродировать более активный металл.

**Пример 22.** Какие способы защиты металлов от электрохимической коррозии применяются в технике?

*Решение.* Применяются различные способы защиты металлов от коррозии.

*Легирование металлов.* Легированием металлов называется процесс введения в их состав других металлов, то есть получение сталей и сплавов, обладающих высокой устойчивостью против коррозии. Наиболее распространено легирование хромом, никелем и титаном. Например,

в химическом машиностроении широко применяется нержавеющая сталь X18H9T, в состав которой входит хром (18 %), никель (9 %), титан (около 1 %), железо (остальное). На поверхности этой стали образуется тонкая пленка сложного оксида  $\text{Ni}(\text{CrO}_2)_2$  со структурой *шпинели*, обладающая высокой устойчивостью к действию воды и кислот.

*Металлические покрытия.* Для покрытия малостойких против коррозии металлов применяют металлы, образующие на своей поверхности защитные пленки. К таким металлам относятся хром, никель, алюминий, цинк, кадмий, олово и др. Покрытия наносят распылением расплавленного металла, электролизом, химическим осаждением и другими методами.

*Неметаллические покрытия.* Они подразделяются на неорганические и органические. Самыми распространенными неорганическими покрытиями являются оксидные, фосфатные и нитридные пленки на поверхности металлов, а органические – лаки, краски, полимеры и резина.

*Химическое пассивирование.* Пассивированием металлов называется процесс образования на их поверхности устойчивых к коррозии оксидных пленок. Такие защитные пленки образуются, например, при обработке некоторых металлов (железа, алюминия, хрома, ванадия и др.) концентрированной азотной и концентрированной серной кислотами.

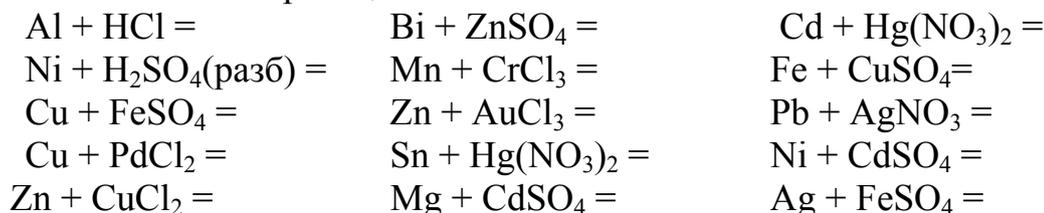
*Электрохимическая защита.* Она применяется в тех случаях, когда защищаемая конструкция находится в среде электролита, например, трубопровод на дне моря или под землей и т. д. Защищаемый металл присоединяется к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, и он становится катодом. В качестве анода при этом используются куски железного лома. В этом случае процесс окисления (коррозия) идет на аноде, т. е. на кусках железного лома.

*Применение ингибиторов коррозии.* Ингибиторами называются вещества, добавление которых в коррозионную среду в незначительных количествах заметно снижает скорость коррозии. Ингибиторами являются различные неорганические соединения (нитрит натрия, хромат и дихромат калия, фосфат и гидрофосфаты натрия) и многие органические вещества. Защитное действие ингибиторов обусловлено тем, что их молекулы или ионы адсорбируются на поверхности металлов, замедляя или полностью прекращая процесс их анодного окисления.

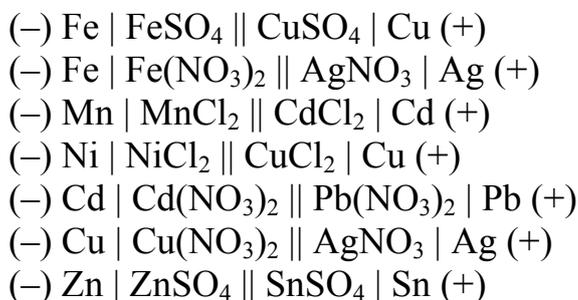
## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Металлы Bi, Mg и Ni попарно помещены в разбавленный раствор серной кислоты и соединены проводником. В паре с каким металлом никель является катодом?

2. Исходя из положения металлов в ряду напряжений, закончите уравнения возможных реакций:

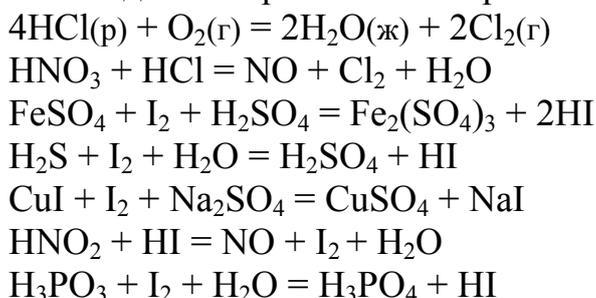


3. Напишите схему электродных процессов и общую токообразующую реакцию гальванического элемента:



Вычислите ЭДС при стандартных условиях.

4. Используя значения окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций, рассчитайте энергию Гиббса и константу равновесия реакции и сделайте выводы о направлении ее протекания:



5. Напишите уравнения электролиза водного раствора нитрата меди (II), вычислите массу образующейся меди при силе тока 20 А, времени электролиза 20 ч и выходе по току 85 %.

6. Опишите электролиз водного раствора бромида калия, вычислите массу гидроксида калия, образующегося при силе тока 10 А, времени 60 ч и выходе по току 70 %.

7. Опишите электролиз водного раствора нитрата кадмия, вычислите массу образующегося кадмия при силе тока 50 А, времени 100 мин и выходе по току 85 %.

8. Алюминий склепан с медью. Какой из металлов подвергается коррозии во влажной атмосфере? Составьте схему образующегося при этом коррозионного микрогальванического элемента.

9. Два железных ведра (оцинкованное и луженое) используются для хранения воды. Какое ведро выйдет из строя раньше вследствие коррозии? Ответ иллюстрируйте схемами коррозионных процессов и уравнениями реакций.

10. Две железные пластинки покрасили: одну краской с алюминиевой пудрой, а другую – с бронзовой. Составьте схемы коррозионных гальванических элементов, которые образуются при повреждении слоя краски. Какая краска эффективнее защищает железо от коррозии?

11. Для предохранения нефте- и газопроводов от коррозии используется электрохимическая (катодная) защита. Объясните принцип этого способа. Составьте схему катодной защиты стальной трубы от коррозии во влажной почве.

12. Для улучшения внешнего вида и защиты от коррозии железо обычно покрывают цинком, оловом, хромом, кадмием, никелем. Какое покрытие наиболее надежно защищает железо от коррозии? Расположите металлы в порядке убывания защитного эффекта. Для одной из пар составьте схему и уравнения коррозионных процессов.

13. Железный гвоздь поместили в разбавленный раствор серной кислоты, в результате началось выделение пузырьков газа с поверхности. После добавления сульфата меди газ стал выделяться быстрее, а после добавления фосфорной кислоты выделение газа прекратилось. Объясните наблюдаемое явление.

14. Сталь содержит карбид железа  $Fe_3C$ . Составьте схему коррозионного микрогальванического элемента, который образуется при работе стального изделия во влажной кислой среде.

15. В растворе находятся  $AgNO_3$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$ . В какой последовательности при электролизе раствора будут выделяться металлы на катоде? Все ли металлы выделяются на катоде?

16. Как с помощью электролиза очищают металлы от примесей? Покажите на конкретном примере.

17. Какая характеристика процесса электролиза называется перенапряжением, каким образом его можно понизить, повысить?

18. Какая характеристика химического элемента или соединения называется его электрохимическим эквивалентом? Как можно рассчитать или определить экспериментально эту величину?

19. Какое напряжение при электролизе называется напряжением разложения вещества? Известно, что оно может быть рассчитано двумя способами. Опишите на конкретном примере оба способа.

20. Какой показатель процесса электролиза называется выходом по току? Почему он всегда меньше 100 %?

21. При электролизе растворов солей все металлы с электродным потенциалом  $E^\circ > -0,41$  В выделяются на катоде, а если  $E^\circ < -0,41$  В, то на катоде становится возможным выделение водорода. Величину потенциала, равную  $-0,41$  В, обоснуйте теоретически.

Техническая медь с примесями серебра и цинка очищается электролизом. Что происходит при этом с медью и что – с примесями?

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

## *Учебники и учебные пособия*

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2003, 2005. – 743 с.
2. Угай А.Я. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1997. – 527 с.
3. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 2000. – 592 с.
4. Глинка Н.Л. Общая химия. – М.: Интеграл-Пресс, 2002. – 728 с.
5. Некрасов Б.В. Основы общей химии. В 3-х т. – М.: Химия, 1965–1970. – 518 с. (Т. 1), 399 с. (Т. 2), 415 с. (Т. 3).

## *Сборники задач и упражнений*

1. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Интеграл-Пресс, 2001. – 240 с.
2. Гольбайх З.Е., Маслов Е.И. Сборник задач и упражнений по химии. – М.: Высшая школа, 1997. – 384 с.
3. Романцева Л.М., Лещинская З.Л., Суханова В.А. Сборник задач и упражнений по общей химии. – М.: Высшая школа, 1991. – 287 с.
4. Свиридов В. В., Попкович Г. А., Васильева Г. И. Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии: учебное пособие для вузов. – Минск: Университетское, 1991. – 350 с.
5. Зайцев О. С. Задачи, упражнения и вопросы по химии: учебное пособие. – М.: Химия, 1996. – 432 с.

## *Лабораторные практикумы*

1. Ахметов Н.С., Азизова М.К., Бадыгина Л.И. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии. – М.: Высшая школа, 2003. – 367 с.
2. Васильева З.Г., Грановская А.А., Таперова А.А. Лабораторные работы по общей и неорганической химии. – Л.: Химия, 1986. – 287 с.
3. Гольбрайх З.Е. Практикум по неорганической химии. – М.: Высшая школа, 1986. – 350 с.

## *Справочники*

1. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – Киев.: Наукова думка, 1987. – 828 с.

2. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 471 с.
3. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. – М. Химия, 1987. – 320 с.
4. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.
5. Стась Н.Ф. Справочник по общей и неорганической химии. – Томск: Изд-во Томского политехн. университета, 2003. – 72 с.
6. Эмсли Дж. Элементы. Перевод с английского. – М.: Мир, 1993. – 256 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
СИМВОЛИКА И ТЕРМИНОЛОГИЯ .....	3
Раздел I. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ .....	7
Глава 1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	7
Глава 2. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ И СТЕХИОМЕТРИЯ .....	11
Глава 3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ .....	25
Раздел II. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА .....	32
Глава 4. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА .....	32
Глава 5. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ .....	42
Глава 6. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ .....	70
Раздел III. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ .....	82
Глава 7. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ .....	82
Глава 8. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ .....	92
Глава 9. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ .....	100
Раздел IV. РАСТВОРЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ...	108
Глава 10. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСТВОРОВ И СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ ...	108
Глава 11. РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ .....	122
Глава 12. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ .....	129
Глава 13. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ .....	137
Глава 14. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ .....	148
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	163

Учебное издание

СТАСЬ Николай Федорович  
КОРШУНОВ Андрей Владимирович

## РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Научный редактор  
*доктор физико-математических наук,  
профессор А.П. Ильин*

Редактор *О.Н. Свинцова*  
Компьютерная верстка *В.П. Аршинова*  
Дизайн обложки *О.Ю. Аршинова*

Подписано к печати 22.01.2014. Формат 60x84/16. Бумага «Классика».

Печать XEROX. Усл. печ. л. 9.65. Уч.-изд. л. 8,73.

Заказ 26-14. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Система менеджмента качества

Издательства Томского политехнического университета  
сертифицирована в соответствии с требованиями ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Тел/факс: +7 (3822) 56-35-35, [www.tpu.ru](http://www.tpu.ru)