

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

---

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Е.В. Степанова**

**Учебно-методическое пособие**  
**по выполнению контрольных работ**  
**по дисциплине**  
**«Химия»**

Санкт-Петербург  
2019

**УДК 542; 546**  
**ББК 24.1; 24я73**

Е.В. Степанова. Учебно-методическое пособие по выполнению контрольных работ по дисциплине «Химия»: Учебно-методическое пособие. – СПб.: РГГМУ, 2019. – 148 с.

Рецензент: Астратъев А.А. – д.х.н., зам. директора по научной работе ФГУП «СКТБ «Технолог».

Рассмотрены избранные разделы дисциплины «Химия», по которым предусмотрены задания в контрольных работах. Предлагаются задания для самоподготовки к выполнению контрольных работ, примеры решения типовых задач. Приводятся критерии оценивания контрольных работ.

Предназначено для студентов всех направлений и профилей подготовки метеорологического факультета.

**ISBN 978-5-86813-476-0**

© Степанова Е.В., 2019

© Российский государственный гидрометеорологический университет (РГГМУ), 2019

## КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

---

Выполнение контрольных работ – один из лучших способов закрепления теоретического материала. Настоящее учебно-методическое пособие составлено с учетом учебной программы дисциплины «Химия» для студентов метеорологического факультета и предназначено для самоподготовки студентов к выполнению контрольных работ по дисциплине.

В процессе изучения дисциплины «Химия» студент выполняет две контрольные работы. В контрольную работу №1 включены задания по темам: «Основные понятия и стехиометрические законы химии», «Основные классы неорганических соединений», «Основы химической термодинамики» и «Основы химической кинетики. Химическое равновесие». В контрольную работу №2 включены задания по темам: «Количественное выражение состава растворов», «Реакции ионного обмена в растворах электролитов», «Гидролиз солей», «Коллигативные свойства растворов» и «Окислительно-восстановительные реакции».

Контрольные работы оцениваются на основании приведенных ниже критериев.

Оценка «отлично»: все задания выполнены верно, в полном объеме, прослеживается логика решения, приведены необходимые для решения задач уравнения химических реакций, расчетные формулы, промежуточные вычисления, правильно указаны размерности конечных и промежуточных величин.

Оценка «хорошо»: не менее трех заданий выполнено верно, в полном объеме, одно из заданий выполнено частично, в его решении не содержатся грубые ошибки, прослеживается логика решения, приведены необходимые для решения задач уравнения химических реакций, расчетные формулы, промежуточные вычисления, правильно указаны размерности конечных и промежуточных величин.

Оценка «удовлетворительно»: не менее трех заданий выполнено верно, однако не каждое из них выполнено в полном объеме, логика решения прослеживается нечетко, приведены не

все необходимые для решения задач уравнения химических реакций, расчетные формулы, промежуточные вычисления, не всегда указаны размерности конечных и промежуточных величин.

Оценка «неудовлетворительно»: выполнено менее трех заданий, в написании формул химических соединений, уравнений химических реакций и расчетных формул допущены грубые ошибки, размерности конечных и промежуточных величин указаны неверно, обнаружено непонимание основного содержания учебного материала, полученные студентом результаты противоречат фундаментальным основам естествознания.

# 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ

---

## 1.1. Теоретический обзор

**Атом** – это наименьшая химически неделимая часть химического элемента, являющаяся носителем его свойств. **Молекула** – наименьшая частица вещества молекулярного строения, обладающая его химическими свойствами. Молекулы – электрически нейтральные частицы, образованные химически связанными в определенном порядке атомами.

Значения масс атомов и молекул, выраженные в стандартных единицах массы, очень малы, поэтому применять их в повседневной практике неудобно. Приведем в качестве примера абсолютные массы атома углерода и молекулы воды:

$$m(\text{C}) = 1,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 2,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$$

Поэтому для удобства было введено понятие относительной массы атомов и молекул. За одну атомную единицу массы (1 а.е.м.) принята одна двенадцатая часть массы атома изотопа углерода  ${}^6\text{C}^{12}$ :

$$1 \text{ а.е.м.} = \frac{m({}^6\text{C}^{12})}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

**Относительная атомная масса** элемента ( $A_r$ ) – безразмерная величина, представляющая собой отношение средней массы атома данного элемента при его природном изотопном составе к одной атомной единице массы:

$$A_r = \frac{m_{\text{атома}}}{1 \text{ а.е.м.}}$$

Другими словами, относительная атомная масса химического элемента – это число, показывающее, во сколько раз масса одного атома данного элемента больше одной двенадцатой части массы атома изотопа углерода  ${}^6\text{C}^{12}$ . Относительные атомные

массы элементов указаны в Периодической системе химических элементов.

Подобно тому как каждому химическому элементу присуще определенное значение относительной атомной массы, каждое химическое соединение характеризуется относительной молекулярной массой. **Относительная молекулярная масса** ( $M_r$ ) – безразмерная величина, равная отношению массы молекулы данного вещества к одной атомной единице массы:

$$M_r = \frac{m_{\text{молекулы}}}{1 \text{ а.е.м.}}$$

Для веществ немолекулярного строения понятие «относительная молекулярная масса» употребляется условно, в таком случае целесообразно использовать термин «формульная масса».

Относительные молекулярные массы вычисляются на основании величин относительных атомных масс элементов, атомы которых образуют молекулу. Например, относительная молекулярная масса ортофосфорной кислоты равна:

$$M_r(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3 \cdot A_r(\text{H}) + A_r(\text{P}) + 4 \cdot A_r(\text{O}) = 3 \cdot 1 + 31 + 4 \cdot 16 = 98$$

Химические реакции – это взаимодействие отдельных атомов, молекул или ионов веществ, однако на практике химические реакции проводят с макроколичествами веществ, каждое из которых включает очень большое число соответствующих частиц. Для того чтобы установить соответствие между микро- и макрообластями химии, было введено представление о **количестве вещества** – физико-химической величине, характеризующей макропорцию этого вещества подобно тому, как число частиц характеризует микропорцию вещества. Единицей количества вещества является моль. **Моль** – количество вещества, содержащее столько же формульных единиц (атомов, молекул, ионов, условных молекул кристаллических веществ и др.), сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода  ${}^{12}_6\text{C}$ . Число формульных единиц, содержащихся в одном моле любого веще-

ства, одинаково и равно  $6,02 \cdot 10^{23}$ . Это число носит название **постоянной Авогадро**  $N_A$ :

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Применяя понятие «моль», необходимо указывать, какие именно структурные единицы вещества имеются в виду, например, моль атомов Н, моль молекул  $H_2$ , моль электронов и т. п. Не следует также забывать, что в химии масса (объем) вещества и количество вещества – понятия неидентичные.

Рассчитать количество вещества  $n$  можно по уравнению:

$$n = \frac{N}{N_A} \quad (1)$$

где  $N$  – число структурных единиц в данной порции вещества.

**Молярной массой** вещества ( $M$ , г/моль) называют массу одного моль вещества:

$$M = \frac{m}{n}$$

Соответственно:

$$n = \frac{m}{M} \quad (2)$$

где  $m$  – масса вещества, выраженная в граммах. Масса одного моля вещества, выраженная в граммах, численно равна его относительной молекулярной (атомной) массе, выраженной в атомных единицах массы.

Большое значение для расчетов химических процессов с участием газообразных веществ имеет **закон Авогадро**: в равных объемах любых газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число частиц. Из закона Авогадро и определения понятия «моль» следует, что при одинаковых физических условиях равные количества любых газообразных веществ занимают равные объемы. Объем, занимаемый при данных условиях одним молем вещества, называют его **молярным объемом**  $V_m$ . В частности, при нормальных условиях, которым соответствуют температура 273,15 К и давление

101,3 кПа, один моль любого газа занимает объем, равный 22,4 л. Таким образом, рассчитать количество газообразного вещества можно по уравнению:

$$n = \frac{V}{V_m} \quad (3)$$

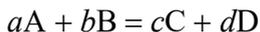
где  $V$  – объем газа, л;  $V_m$  – молярный объем газа, л/моль.

При протекании химических реакций выполняется **закон сохранения массы**: масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции. Закон сохранения массы находит свое объяснение в том, что в процессе химической реакции происходит только перегруппировка атомов, а число атомов и масса каждого атома остаются неизменными. Например, в случае реакции горения метана



и до начала реакции, и после ее окончания в системе присутствует по одному атому углерода и по четыре атома водорода и кислорода.

Материальный баланс химической реакции отображается уравнением реакции. Соотношение между количествами вступающих в реакцию реагентов и образующихся в результате реакции продуктов реакции называют **стехиометрией реакции**. Так, если  $a$  моль вещества А реагирует с  $b$  моль вещества В, в результате чего образуется  $c$  моль вещества С и  $d$  моль вещества D, то уравнение:



называется химическим уравнением данной реакции, а числа  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  – **стехиометрическими коэффициентами**. На микроуровне стехиометрические коэффициенты показывают, сколько химически одинаковых частиц участвует в реакции. Подбор стехиометрических коэффициентов в уравнении химической реакции основан на том, что сумма атомов каждого элемента не изменяется при протекании химической реакции; это положение вытекает из закона сохранения массы.

Таким образом, отношение стехиометрических коэффициентов в химическом уравнении равно отношению числа частиц, вступивших в реакцию и образовавшихся в результате реакции:

$$a : b : c : d = N(A) : N(B) : N(C) : N(D)$$

Такая интерпретация химического уравнения требует, чтобы стехиометрические коэффициенты были целыми числами. Однако возможны и иные подходы к интерпретации химического уравнения. Так, из уравнения (1) следует, что количество вещества пропорционально числу его частиц, следовательно, соотношение стехиометрических коэффициентов может быть выражено также и через количества моль веществ-участников реакции:

$$a : b : c : d = n(A) : n(B) : n(C) : n(D)$$

Очевидно, что такая интерпретация допускает использование дробных коэффициентов.

**Эквивалент** – это реальная или условная частица вещества, которая может присоединять, высвобождать или другим способом быть эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. Эквивалентом может являться как сама молекула или какая-либо другая формульная единица вещества, так и ее часть.

Число, показывающее, какая часть молекулы или другой частицы вещества соответствует эквиваленту, называется **фактором эквивалентности**  $f_{\text{Э}}$ . Фактор эквивалентности – безразмерная величина, меньшая или равная 1.

Фактор эквивалентности химического элемента в соединении определяется по уравнению:

$$f_{\text{Э}}(\text{элемента}) = \frac{1}{V(\text{Э})} \quad (4)$$

где  $V(\text{Э})$  – валентность данного элемента в данном соединении. Например, факторы эквивалентности свинца в составе оксидов свинца(II) и свинца(IV) равны соответственно:

$$f_{\text{Э}}(\text{Pb в PbO}) = \frac{1}{\text{B}(\text{Pb})} = \frac{1}{2}$$

$$f_{\text{Э}}(\text{Pb в PbO}_2) = \frac{1}{\text{B}(\text{Pb})} = \frac{1}{4}$$

Фактор эквивалентности простого вещества может быть определен по уравнению:

$$f_{\text{Э}}(\text{простого вещества}) = \frac{1}{N(\text{Э}) \cdot \text{B}(\text{Э})} \quad (5)$$

где  $N(\text{Э})$  – число атомов данного элемента в молекуле простого вещества. В качестве примера вычислим факторы эквивалентности молекул водорода, кислорода и азота:

$$f_{\text{Э}}(\text{H}_2) = \frac{1}{N(\text{H}) \cdot \text{B}(\text{H})} = \frac{1}{2 \cdot 1} = \frac{1}{2}$$

$$f_{\text{Э}}(\text{O}_2) = \frac{1}{N(\text{O}) \cdot \text{B}(\text{O})} = \frac{1}{2 \cdot 2} = \frac{1}{4}$$

$$f_{\text{Э}}(\text{N}_2) = \frac{1}{N(\text{N}) \cdot \text{B}(\text{N})} = \frac{1}{2 \cdot 3} = \frac{1}{6}$$

Фактор эквивалентности оксида некоторого элемента рассчитывается по уравнению, аналогичному (5):

$$f_{\text{Э}}(\text{оксида}) = \frac{1}{N(\text{Э}) \cdot \text{B}(\text{Э})} \quad (6)$$

Так, фактор эквивалентности оксида хлора(VII) равен:

$$f_{\text{Э}}(\text{Cl}_2\text{O}_7) = \frac{1}{N(\text{Cl}) \cdot \text{B}(\text{Cl})} = \frac{1}{2 \cdot 7} = \frac{1}{14}$$

Фактор эквивалентности соли можно найти, воспользовавшись уравнением:

$$f_{\text{Э}}(\text{соли}) = \frac{1}{N(\text{Met}) \cdot \text{B}(\text{Met})} \quad (7)$$

в котором  $N(\text{Met})$  и  $\text{B}(\text{Met})$  – количество и валентность катионов металла в составе соли. В случае солей аммония учитываются

ионы аммония  $\text{NH}_4^+$ , валентность которых в соответствии с величиной их заряда равна 1, например:

$$f_{\text{э}}((\text{NH}_4)_3\text{PO}_4) = \frac{1}{N(\text{NH}_4^+) \cdot \text{B}(\text{NH}_4^+)} = \frac{1}{3 \cdot 1} = \frac{1}{3}$$

Факторы эквивалентности кислот и оснований определяются по фактической основности кислоты/кислотности основания:

$$f_{\text{э}}(\text{кислоты}) = \frac{1}{N(\text{H}^+)} \quad (8)$$

$$f_{\text{э}}(\text{основания}) = \frac{1}{N(\text{OH}^-)} \quad (9)$$

Здесь  $N(\text{H}^+)$  и  $N(\text{OH}^-)$  – число замещенных в ходе реакции ионов водорода кислоты или гидроксид-ионов основания соответственно.

Например, в случае полной нейтрализации угольной кислоты ее фактор эквивалентности будет равен 1/2:



$$f_{\text{э}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{N(\text{H}^+)} = \frac{1}{2}$$

а в случае неполной нейтрализации – единице:



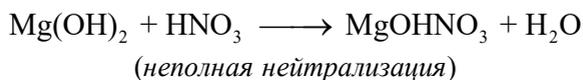
$$f_{\text{э}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{N(\text{H}^+)} = \frac{1}{1} = 1$$

Аналогичным образом можно показать, что фактор эквивалентности гидроксида магния может иметь значения 1 и 1/2 в зависимости от степени полноты его нейтрализации:



*(полная нейтрализация)*

$$f_{\text{э}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = \frac{1}{N(\text{OH}^-)} = \frac{1}{2}$$



$$f_3(\text{Mg(OH)}_2) = \frac{1}{N(\text{OH}^-)} = \frac{1}{1} = 1$$

Нетрудно заметить, что фактор эквивалентности любых одноосновных кислот и однокислотных оснований всегда равен единице.

Фактор эквивалентности иона определяется по величине его заряда  $z$ :

$$f_3(\text{иона}) = \frac{1}{|z|} \quad (10)$$

Например:

$$f_3(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{1}{|-3|} = \frac{1}{3}$$

В случае окислительно-восстановительных реакций фактор эквивалентности окислителя/восстановителя, а также продуктов их восстановления/окисления, определяется по числу электронов  $N_{e^-}$ , участвующих в процессе восстановления/окисления:

$$f_3(\text{окислителя/восстановителя}) = \frac{1}{N_{e^-}} \quad (11)$$

Так, для процесса окисления:



фактор эквивалентности восстановителя – сероводорода – равен:

$$f_3(\text{H}_2\text{S}) = \frac{1}{N_{e^-}} = \frac{1}{2}$$

Эквивалент, как реальная или условная частица, может быть охарактеризован количеством вещества, массой и, в случае газообразных веществ, – объемом.

**Количество вещества эквивалентов**  $n_{\text{Э}}$  показывает, сколько моль эквивалентов вещества содержится в данном количестве этого вещества:

$$n_{\text{Э}} = \frac{n}{f_{\text{Э}}} \quad (12)$$

**Молярная масса эквивалента** (эквивалентная масса) вещества  $M_{\text{Э}}$  (г/моль) – это масса одного моль эквивалентов этого вещества:

$$M_{\text{Э}} = M \cdot f_{\text{Э}} \quad (13)$$

Эквивалентная масса сложного вещества может быть выражена суммой эквивалентных масс образующих его составных частей, например:

$$M_{\text{Э}}(\text{оксида}) = M_{\text{Э}}(\text{Э}) + M_{\text{Э}}(\text{О}) = M_{\text{Э}}(\text{Э}) + 8 \quad (14)$$

$$M_{\text{Э}}(\text{соли}) = M_{\text{Э}}(\text{Met}) + M_{\text{Э}}(\text{An}) \quad (15)$$

$$M_{\text{Э}}(\text{основания}) = M_{\text{Э}}(\text{Met}) + M_{\text{Э}}(\text{OH}^-) = M_{\text{Э}}(\text{Met}) + 17 \quad (16)$$

$$M_{\text{Э}}(\text{кислоты}) = M_{\text{Э}}(\text{H}^+) + M_{\text{Э}}(\text{An}) = 1 + M_{\text{Э}}(\text{An}) \quad (17)$$

где  $M_{\text{Э}}(\text{An})$  – эквивалентная масса кислотного остатка.

**Молярный объем эквивалента** (эквивалентный объем) газообразного вещества  $V_{\text{Э}}$  (л/моль) – это объем, занимаемый одним молем эквивалентов данного вещества:

$$V_{\text{Э}} = V_m \cdot f_{\text{Э}} \quad (18)$$

Один из важнейших стехиометрических законов химии – **закон эквивалентов** – устанавливает, что все химические вещества реагируют и образуются в эквивалентных количествах.

Попробуем пояснить суть закона эквивалентов: элементарный акт химической реакции можно представить как обмен атомами и/или электронами. Доля формульной частицы вещества, участвующая в одном таком элементарном акте, и есть эквивалент. Поэтому один эквивалент одного вещества будет взаи-

модействовать только с одним эквивалентом другого вещества, и в результате образуется один эквивалент нового вещества (или веществ). Другими словами, вещества реагируют и образуются в эквивалентных количествах, то есть:

$$\begin{aligned} n_{\text{э}}(\text{реагента } 1) &= \dots = n_{\text{э}}(\text{реагента } x) = \\ &= n_{\text{э}}(\text{продукта } 1) = \dots = n_{\text{э}}(\text{продукта } y) \end{aligned}$$

Или, в кратком выражении:

$$n_{\text{э}1} = n_{\text{э}2} \quad (19)$$

где 1 и 2 – любые вещества, связанные уравнением химической реакции.

С учетом уравнений (12), (2), (13), преобразуем выражение для закона эквивалентов (19) к виду:

$$\frac{m_1}{M_{\text{э}1}} = \frac{m_2}{M_{\text{э}2}} \quad (20)$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{э}1}}{M_{\text{э}2}} \quad (21)$$

Для реакций, протекающих с участием газообразных веществ, закон эквивалентов целесообразно приводить к иному к виду, используя уравнения (12), (3) и (18):

$$\frac{V_1}{V_{\text{э}1}} = \frac{V_2}{V_{\text{э}2}} \quad (22)$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{\text{э}1}}{V_{\text{э}2}} \quad (23)$$

Таким образом, из закона эквивалентов следует, что массы/объемы реагирующих и образующихся веществ пропорциональны молярным массам/молярным объемам их эквивалентов.

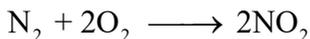
## 1.2. Примеры решения задач

### Пример 1

*Какой объем оксида азота(IV) в пересчете на нормальные условия образуется при взаимодействии  $18 \cdot 10^{21}$  молекул азота с*

кислородом? Вычислите массу образовавшегося оксида азота(IV).

Запишем уравнение соответствующей химической реакции:



Зная число молекул азота, вступивших в реакцию, вычислим количество моль азота по уравнению (1):

$$n(\text{N}_2) = \frac{N(\text{N}_2)}{N_A} = \frac{18 \cdot 10^{21}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} \approx 0,03 \text{ моль}$$

Анализ стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции показывает, что из 1 моль азота образуется 2 моль оксида азота(IV), то есть:

$$n(\text{NO}_2) = 2 \cdot n(\text{N}_2) = 0,06 \text{ моль}$$

Зная число моль оксида азота(IV), найдем его объем по уравнению (3), с учетом того, что молярный объем любого газа при нормальных условиях равен 22,4 л/моль:

$$V(\text{NO}_2) = n(\text{NO}_2) \cdot V_m = 0,06 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} \approx 1,3 \text{ л}$$

Массу оксида азота(IV) можно найти по уравнению (2), вычислив предварительно молярную массу этого вещества:

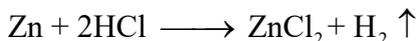
$$M(\text{NO}_2) = 1 \cdot 14 + 2 \cdot 16 = 46 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{NO}_2) = n(\text{NO}_2) \cdot M(\text{NO}_2) = 0,06 \text{ моль} \cdot 46 \text{ г/моль} \approx 2,8 \text{ г}$$

## Пример 2

*При взаимодействии цинка с соляной кислотой выделилось 350 мл водорода в пересчете на нормальные условия. Найдите массы израсходованного цинка и образовавшейся соли.*

Запишем уравнение соответствующей химической реакции:



Зная объем водорода в пересчете на нормальные условия, найдем количество молей образовавшегося водорода по уравнению (3), выразив объем в литрах:

$$n(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_m} = \frac{0,35 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} \approx 0,0156 \text{ моль}$$

Анализ стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции показывает, что из 1 моль цинка образуется 1 моль водорода и 1 моль соли – хлорида цинка, то есть:

$$n(\text{Zn}) = n(\text{ZnCl}_2) = n(\text{H}_2) = 0,0156 \text{ моль}$$

Найдем массу израсходованного цинка по уравнению (2), считая его молярную массу равной 65 г/моль:

$$m(\text{Zn}) = n(\text{Zn}) \cdot M(\text{Zn}) = 0,0156 \text{ моль} \cdot 65 \text{ г/моль} \approx 1,01 \text{ г}$$

Массу образовавшегося хлорида цинка также найдем по уравнению (2), вычислив предварительно молярную массу этого вещества:

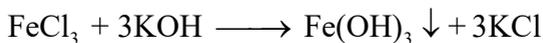
$$M(\text{ZnCl}_2) = 1 \cdot 65 + 2 \cdot 35,5 = 136 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{ZnCl}_2) = n(\text{ZnCl}_2) \cdot M(\text{ZnCl}_2) = 0,0156 \text{ моль} \cdot 136 \text{ г/моль} \approx 2,12 \text{ г}$$

### Пример 3

*Для реакции взяли 15 г хлорида железа(III) и 20 г гидроксида калия. Какое вещество останется в избытке после окончания реакции? Найдите массу непрореагировавшего вещества.*

Запишем уравнение соответствующей химической реакции:



Анализ стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции показывает, что хлорид железа и гидроксид калия взаимодействуют в мольном соотношении 1:3, то есть:

$$n(\text{KOH}) = 3 \cdot n(\text{FeCl}_3)$$

Чтобы узнать, какое из веществ было взято в избытке, найдем количество молей каждого из реагентов по уравнению (2),

вычислив предварительно их молярные массы:

$$M(\text{FeCl}_3) = 1 \cdot 56 + 3 \cdot 35,5 = 162,5 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{FeCl}_3) = \frac{m(\text{FeCl}_3)}{M(\text{FeCl}_3)} = \frac{15 \text{ г}}{162,5 \text{ г/моль}} \approx 0,092 \text{ моль}$$

$$M(\text{KOH}) = 1 \cdot 39 + 1 \cdot 16 + 1 \cdot 1 = 56 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})} = \frac{20 \text{ г}}{56 \text{ г/моль}} \approx 0,357 \text{ моль}$$

Из соотношения

$$n(\text{KOH}) = 3 \cdot n(\text{FeCl}_3)$$

следует, что для полного протекания реакции на 0,092 моль хлорида железа(III) было бы достаточно взять утроенное количество моль гидроксида калия, то есть 0,276 моль. Однако выполненные нами вычисления показали, что гидроксида калия было взято больше – 0,357 моль. Следовательно, гидроксид калия был взят в избытке, и полностью это вещество в реакцию не вступит. Избыток гидроксида калия составит:

$$\Delta n_{\text{изб.}}(\text{KOH}) = 0,357 - 0,276 = 0,081 \text{ моль}$$

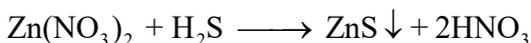
Массу непрореагировавшего гидроксида калия найдем по уравнению (2):

$$m(\text{KOH}) = n(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH}) = 0,081 \text{ моль} \cdot 56 \text{ г/моль} \approx 4,5 \text{ г}$$

#### Пример 4

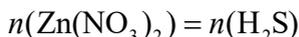
*Через раствор, содержащий 20 г нитрата цинка, пропустили 1,5 л сероводорода в пересчете на нормальные условия. Сколько граммов сульфида цинка может при этом образоваться?*

Запишем уравнение соответствующей химической реакции:



Чтобы определить, на основании исходных данных по какому из веществ можно производить вычисления, необходимо предварительно выяснить, не было ли какое-то из веществ взято в избытке, так как в этом случае оно не прореагирует полностью.

Анализ стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции показывает, что нитрат цинка и сероводород взаимодействуют в мольном соотношении 1:1, то есть:



Чтобы узнать, какое из веществ было взято в избытке, найдем количество моль нитрата цинка по уравнению (2), вычислив предварительно его молярную массу:

$$M(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 1 \cdot 65 + 2 \cdot 14 + 6 \cdot 16 = 189 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = \frac{m(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)}{M(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)} = \frac{20 \text{ г}}{189 \text{ г/моль}} \approx 0,106 \text{ моль}$$

Количество моль газообразного сероводорода найдем по уравнению (3):

$$n(\text{H}_2\text{S}) = \frac{V(\text{H}_2\text{S})}{V_m} = \frac{1,5 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} \approx 0,0670 \text{ моль}$$

Так как для протекания данной реакции требуются равные количества моль реагентов, можно сделать вывод, что нитрат цинка взят в избыточном количестве и, следовательно, полностью он не прореагирует. В связи с этим дальнейшие вычисления мы будем выполнять на основании данных по сероводороду.

Из уравнения реакции следует, что из 1 моль сероводорода образуется 1 моль сульфида цинка, то есть:

$$n(\text{ZnS}) = n(\text{H}_2\text{S}) = 0,067 \text{ моль}$$

Массу сульфида цинка найдем по уравнению (2), вычислив предварительно молярную массу данного вещества:

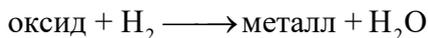
$$M(\text{ZnS}) = 1 \cdot 65 + 1 \cdot 32 = 97 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{ZnS}) = n(\text{ZnS}) \cdot M(\text{ZnS}) = 0,067 \text{ моль} \cdot 97 \text{ г/моль} \approx 6,5 \text{ г}$$

### Пример 5

На восстановление 2,10 г оксида некоторого металла было израсходовано 883 мл водорода в пересчете на нормальные условия. Вычислите эквивалентные массы оксида и металла. Назовите данный металл и составьте уравнение соответствующей реакции.

Составим схему химической реакции:



На основании закона эквивалентов (19) запишем:

$$n_{\text{э}}(\text{оксида}) = n_{\text{э}}(\text{H}_2)$$

где  $n_{\text{э}}$  – количества моль эквивалентов каждого из веществ.

Выразим количество моль эквивалентов оксида через его массу и эквивалентную массу, а количество моль эквивалентов водорода – через его объем и молярный объем, воспользовавшись уравнениями (12), (2), (13) и (12), (3), (18) соответственно:

$$n_{\text{э}}(\text{оксида}) = \frac{n(\text{оксида})}{f_{\text{э}}(\text{оксида})} = \frac{m(\text{оксида})}{M(\text{оксида}) \cdot f_{\text{э}}(\text{оксида})} = \frac{m(\text{оксида})}{M_{\text{э}}(\text{оксида})}$$

$$n_{\text{э}}(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{f_{\text{э}}(\text{H}_2)} = \frac{V(\text{H}_2)}{V_m \cdot f_{\text{э}}(\text{H}_2)}$$

Используя полученные выражения, запишем закон эквивалентов (19) следующим образом:

$$\frac{m(\text{оксида})}{M_{\text{э}}(\text{оксида})} = \frac{V(\text{H}_2)}{V_m \cdot f_{\text{э}}(\text{H}_2)}$$

и выразим из данного уравнения искомую эквивалентную массу оксида:

$$M_{\text{э}}(\text{оксида}) = \frac{m(\text{оксида}) \cdot V_m \cdot f_{\text{э}}(\text{H}_2)}{V(\text{H}_2)}$$

Фактор эквивалентности водорода как простого вещества найдем по уравнению (5):

$$f_{\text{э}}(\text{H}_2) = \frac{1}{N(\text{H}) \cdot B(\text{H})} = \frac{1}{2 \cdot 1} = \frac{1}{2}$$

Тогда

$$M_{\text{э}}(\text{оксида}) = \frac{2,10 \text{ г} \cdot 22,4 \text{ л/моль} \cdot 1/2}{0,883 \text{ л}} \approx 26,6 \text{ г/моль}$$

Эквивалентную массу металла определим по уравнению (14):

$$M_{\text{э}}(\text{Met}) = M_{\text{э}}(\text{оксида}) - 8,00 \text{ г/моль} = 18,6 \text{ г/моль}$$

Для того чтобы назвать металл, нужно знать значение его молярной массы, которое можно вычислить по уравнению (13):

$$M(\text{Met}) = \frac{M_{\text{э}}(\text{Met})}{f_{\text{э}}(\text{Met})}$$

Фактор эквивалентности элемента в составе химического соединения определяется валентностью элемента в соответствии с уравнением (4):

$$f_{\text{э}}(\text{Met}) = \frac{1}{B(\text{Met})}$$

Так как валентность металла из условия задачи нам не известно, далее будем действовать методом подбора.

Предположим, что данный оксид образован одновалентным металлом. Тогда

$$M(\text{Met}) = \frac{18,6 \text{ г/моль}}{1} = 18,6 \text{ г/моль}$$

В Периодической системе химических элементов металла с таким значением относительной атомной массы нет.

Предположим, что данный оксид образован двухвалентным металлом. В этом случае

$$M(\text{Met}) = \frac{18,6 \text{ г/моль}}{1/2} = 37,2 \text{ г/моль}$$

В Периодической системе химических элементов металла с таким значением относительной атомной массы также нет.

Предположим, что данный оксид образован трехвалентным металлом. В таком случае

$$M(\text{Met}) = \frac{18,6 \text{ г/моль}}{1/3} = 55,8 \text{ г/моль}$$

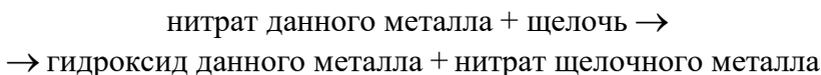
В Периодической системе химических элементов такому значению относительной атомной массы отвечает железо, для которого действительно характерна валентность, равная трем. Таким образом, для данной реакции был использован оксид железа(III). Составим уравнение реакции:



### Пример 6

*Из 3,85 г нитрата некоторого металла было получено 1,60 г его гидроксида. Назовите данный металл и составьте уравнение соответствующей реакции.*

Составим схему химической реакции:



На основании закона эквивалентов (20) запишем:

$$\frac{m(\text{нитрата})}{M_{\text{э}}(\text{нитрата})} = \frac{m(\text{гидроксида})}{M_{\text{э}}(\text{гидроксида})}$$

Эквивалентная масса сложного вещества может быть выражена суммой эквивалентных масс образующих его составных частей; преобразуем полученное выражение, воспользовавшись уравнениями (15) и (16):

$$\frac{m(\text{нитрата})}{M_{\text{э}}(\text{Met}) + M_{\text{э}}(\text{NO}_3^-)} = \frac{m(\text{гидроксида})}{M_{\text{э}}(\text{Met}) + M_{\text{э}}(\text{OH}^-)}$$

Молярные массы эквивалентов нитрат- и гидроксид-ионов найдем по уравнению (13), найдя предварительно их молярные массы и вычислив их факторы эквивалентности по уравнению (10):

$$M(\text{NO}_3^-) = 1 \cdot 14 + 3 \cdot 16 = 62 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{OH}^-) = 1 \cdot 16 + 1 \cdot 1 = 17 \text{ г/моль}$$

$$f_3(\text{NO}_3^-) = \frac{1}{|-1|} = 1$$

$$f_3(\text{OH}^-) = \frac{1}{|-1|} = 1$$

$$M_3(\text{NO}_3^-) = M(\text{NO}_3^-) \cdot f_3(\text{NO}_3^-) = 62 \text{ г/моль} \cdot 1 = 62 \text{ г/моль}$$

$$M_3(\text{OH}^-) = M(\text{OH}^-) \cdot f_3(\text{OH}^-) = 17 \text{ г/моль} \cdot 1 = 17 \text{ г/моль}$$

Выполним подстановку всех известных из условия задачи и полученных в ходе ее решения величин:

$$\frac{3,85 \text{ г}}{M_3(\text{Met}) + 62 \text{ г/моль}} = \frac{1,60 \text{ г}}{M_3(\text{Met}) + 17 \text{ г/моль}}$$

Отсюда найдем эквивалентную массу металла:

$$M_3(\text{Met}) = 15 \text{ г/моль}$$

Для того чтобы назвать металл, нужно знать значение его молярной массы, которое можно вычислить по уравнению (13):

$$M(\text{Met}) = \frac{M_3(\text{Met})}{f_3(\text{Met})}$$

Фактор эквивалентности элемента в составе химического соединения определяется валентностью элемента в соответствии с уравнением (4):

$$f_3(\text{Met}) = \frac{1}{\text{B}(\text{Met})}$$

Так как валентность металла из условия задачи нам не известно, далее будем действовать методом подбора.

Предположим, что данный металл одновалентен. Тогда

$$M(\text{Met}) = \frac{15 \text{ г/моль}}{1} = 15 \text{ г/моль}$$

В Периодической системе химических элементов металла с таким значением относительной атомной массы нет.

Предположим, что данный металл двухвалентен. В этом случае

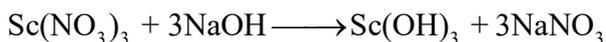
$$M(\text{Met}) = \frac{15 \text{ г/моль}}{1/2} = 30 \text{ г/моль}$$

В Периодической системе химических элементов металла с таким значением относительной атомной массы также нет.

Предположим, что данный металл трехвалентен. В таком случае

$$M(\text{Met}) = \frac{15 \text{ г/моль}}{1/3} = 45 \text{ г/моль}$$

В Периодической системе химических элементов такому значению относительной атомной массы отвечает скандий, для которого действительно характерна валентность, равная трем. Следовательно, для данной реакции был использован нитрат скандия(III), который превратился в гидроксид скандия(III). Чтобы записать уравнение реакции, возьмем любую щелочь, например, гидроксид натрия:



### 1.3. Задачи для подготовки к контрольной работе

1. При взаимодействии бария с водой выделился водород, занимающий при нормальных условиях объем 250 мл. Сколько граммов бария прореагировало? Сколько молекул воды вступило в реакцию?

2. При растворении железа в соляной кислоте выделилось 115 мл водорода в пересчете на нормальные условия. Сколько граммов хлорида железа(II) при этом образовалось? Сколько граммов железа вступило в реакцию?

3. Сколько граммов оксида магния может быть получено при прокаливании 18 г магния в избытке кислорода? Сколько молекул кислорода будет затрачено при этом?

4. По сколько молекул водорода и азота вступило в реакцию, если в результате образовалось 470 мл аммиака в пересчете на нормальные условия?

5. Сколько литров углекислого газа в пересчете на нормальные условия надо пропустить через раствор гидроксида кальция, чтобы получить 300 г карбоната кальция? Сколько молекул углекислого газа содержится в этом объеме?

6. Для реакции взяли 26 г нитрата меди(II) и 35 г гидроксида калия. Какое вещество останется в избытке после окончания реакции? Найдите массу непрореагировавшего вещества.

7. Для реакции взяли 80 г нитрата свинца(II) и 100 г иодида калия. Какое вещество останется в избытке после окончания реакции? Найдите массу непрореагировавшего вещества.

8. Сколько граммов сульфата бария образуется при сливании растворов, содержащих 25 г хлорида бария и 20 г сульфата натрия?

9. К раствору, содержащему 19 г сульфита калия, добавили 22 г соляной кислоты. Найдите объем выделившегося оксида серы(IV) в пересчете на нормальные условия.

10. Через раствор, содержащий 9 г нитрата свинца(II), пропустили 900 мл хлороводорода в пересчете на нормальные условия. Сколько граммов хлорида свинца(II) может при этом образоваться?

11. В какой массе карбоната кальция содержится столько же моль эквивалентов, сколько их содержится в 25 г карбоната магния?

12. В какой массе гидроксида калия содержится столько же моль эквивалентов, сколько и в 19,6 г ортофосфорной кислоты, участвующей в реакции образования гидроортофосфата?

13. Назовите металл, если известно, что для полного растворения 2,041 г его потребовалось 5 г серной кислоты. Составьте уравнение соответствующей реакции.

14. На восстановление оксида фосфора(V) до оксида фосфора(III) было затрачено 2 моль эквивалентов водорода. Сколько граммов оксида фосфора(V) вступило в реакцию?

15. Сколько моль эквивалентов сероводородной кислоты может прореагировать без остатка с 24 г хлорида меди(II)? Составьте уравнение соответствующей реакции.

16. На сжигание 1,5 г некоторого металла было затрачено 0,69 л кислорода в пересчете на нормальные условия. Назовите этот металл. Составьте уравнение соответствующей реакции.

17. При окислении 16,74 г двухвалентного металла образовалось 21,54 г его оксида. Назовите этот металл. Составьте уравнение соответствующей реакции.

18. На восстановление 1,017 г оксида некоторого металла было затрачено 0,28 л водорода в пересчете на нормальные условия. Назовите этот металл. Составьте уравнение соответствующей реакции.

19. Из 1,3 г гидроксида некоторого металла было получено 2,85 г его сульфата. Назовите этот металл. Составьте уравнение соответствующей реакции.

20. Определите валентность олова в некоторой его соли, если известно, что 5,1 г магния вытесняют 12,5 г олова из этой соли. Составьте уравнение соответствующей реакции.

## 2. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

---

### 2.1. Теоретический обзор

Все вещества подразделяются на простые и сложные. **Простые вещества** состоят из атомов одного химического элемента, например, гелий He, азот N<sub>2</sub>, озон O<sub>3</sub>. **Сложные вещества**, или химические соединения, состоят из атомов различных элементов. Сложные вещества условно можно разделить на две большие группы – неорганические и органические. В рамках простейшей классификации неорганических соединений принято выделять оксиды, гидроксиды и соли.

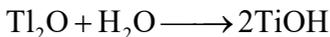
**Оксиды** – бинарные соединения химических элементов с кислородом, в которых степень окисления кислорода равна –2. Не образуют оксидов фтор и легкие инертные газы – гелий, неон и аргон. Ниже приведены структурно-графические формулы оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оксида хлора(V) Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:



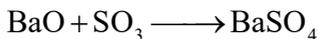
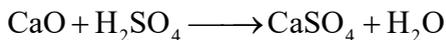
Все оксиды по химическим свойствам делятся на несолеобразующие и солеобразующие; последние, в свою очередь, подразделяются на три группы: основные, кислотные и амфотерные. Несолеобразующие оксиды не образуют солей ни с кислотами, ни с основаниями. По сравнению с другими видами, количество несолеобразующих оксидов невелико; их образуют, как правило, атомы неметаллов в одно- и двухвалентном состояниях, например: CO, N<sub>2</sub>O, NO, SiO, H<sub>2</sub>O.

К **основным** оксидам относят оксиды металлов, в которых атомы металлов находятся в степенях окисления +1 и +2. Оксиды щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), щелочноземельных (Ca, Sr, Ba, Ra) и некоторых других металлов, например, магния и тал-

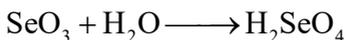
лия(I), при непосредственном взаимодействии с водой образуют основания:



Основные оксиды взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами с образованием солей, причем с сильными кислотами и их ангидридами реагируют все основные оксиды:

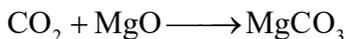


К **кислотным** относят оксиды неметаллов, а также оксиды металлов в высоких степенях окисления (+5 и выше). Многие кислотные оксиды при непосредственном взаимодействии с водой образуют кислоты:



Кислотные оксиды также называют ангидридами кислот (дословно – «обезвоженными кислотами»), например,  $\text{SO}_3$  – серный ангидрид,  $\text{SO}_2$  – сернистый ангидрид.

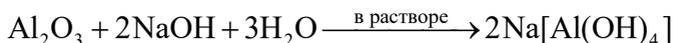
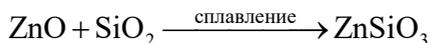
Кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями и основными оксидами с образованием солей:



К **амфотерным** оксидам относят в большинстве случаев оксиды металлов в степенях окисления +3 и +4, а также оксиды некоторых металлов в степени окисления +2 (например,  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{GeO}$ ).

Амфотерные оксиды не вступают во взаимодействие с водой. Амфотерные оксиды реагируют как с кислотами/кислотными оксидами, так и с основаниями/основными оксидами с образованием солей. При этом в реакциях с кислотами/кислотными оксидами они ведут себя как основные, а в ре-

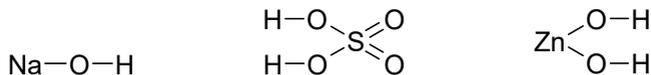
акциях с основаниями/основными оксидами – как кислотные оксиды:



Амфотерные оксиды не обладают ярковыраженными основными или кислотными свойствами.

**Гидроксиды** – продукты прямого или косвенного взаимодействия солеобразующих оксидов с водой. В зависимости от характера кислотно-основных свойств оксидов их гидроксиды являются либо основаниями (основными гидроксидами), либо кислородсодержащими кислотами (кислотными гидроксидами), либо амфотерными гидроксидами – веществами, способными проявлять как свойства оснований, так и свойства кислот. Известны также бескислородные кислоты, не относящиеся к гидроксидам, например, HBr, H<sub>2</sub>S, HSCN и др., и находящиеся поэтому вне рамок рассматриваемой здесь классификации неорганических соединений. Их водные растворы проявляют характерные кислотные свойства, поэтому далее кислородсодержащие и бескислородные кислоты мы будем рассматривать совместно.

Рассмотрим структурно-графические формулы гидроксидов различного типа: основания NaOH, кислородсодержащей кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и амфотерного гидроксида Zn(OH)<sub>2</sub>:



Из приведенных формул видно, что отличительной чертой гидроксидов любого типа является наличие в составе их молекул гидроксогруппы –OH. При этом для типичных оснований

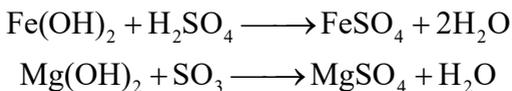
наиболее характерны реакции с разрывом связи X–ОН, а для типичных кислот – с разрывом связи O–H:



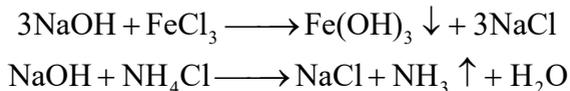
Состав **оснований** выражается общей формулой  $\text{Met}(\text{OH})_x$ , где  $\text{Met}^{x+}$  – катион металла, образующего гидроксид (или катион аммония  $\text{NH}_4^+$ ),  $x$  – стехиометрический индекс, равный заряду катиона. В зависимости от числа гидроксогрупп основания подразделяют на однокислотные ( $\text{NH}_4\text{OH}$  – гидроксид аммония), двухкислотные ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$  – гидроксид железа(II)) и т. д.

Сильные водорастворимые основания называют щелочами.

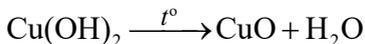
Основания реагируют с кислотами и кислотными оксидами с образованием солей:



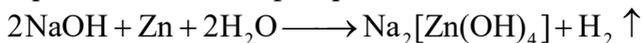
Сильные основания реагируют с солями при условии, что хотя бы один из продуктов реакции малорастворимый или летучий:



Слабые основания, а также гидроксиды щелочноземельных металлов и лития, подвергаются термическому разложению с образованием оксида металла в соответствующей степени окисления и воды:



Щелочи способны растворять активные металлы, гидроксиды которых обладают амфотерными свойствами:



Состав **кислот** выражается общей формулой  $\text{H}_x\text{An}$ , где  $\text{An}^{x-}$  – анион кислотного остатка,  $x$  – стехиометрический индекс,

равный его заряду. Кислоты можно классифицировать по целому ряду признаков; некоторые критерии классификации кислот перечислены ниже.

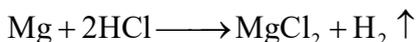
- По числу атомов водорода в составе молекулы, способных замещаться атомами металла, кислоты делятся на одно-, двух-, трехосновные и т. д., например:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ .

- По элементному составу кислоты подразделяют на кислородсодержащие, представляющие собой гидроксиды кислотного характера ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др.), и бескислородные – не являющиеся гидроксидами ( $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{HCN}$  и др.).

- По устойчивости кислоты подразделяют на два типа: устойчивые, существующие в чистом виде, и неустойчивые, которые получены только в водных растворах (например,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$ ).

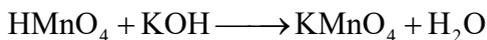
- По летучести кислоты принято делить на летучие (например,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) и нелетучие ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др.).

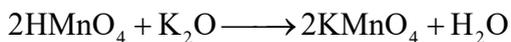
Разбавленные кислоты, за исключением азотной, взаимодействуют с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений до водорода, с выделением водорода:



Так называемые кислоты-окислители, к которым относятся, например, азотная и концентрированная серная кислоты, реагируют также с рядом металлов, расположенных в электрохимическом ряду напряжений между водородом и серебром включительно, за счет центрального атома кислотного остатка; водород при этом не выделяется. Состав продуктов восстановления таких кислот зависит от активности металла и концентрации кислоты.

Кислоты реагируют с основаниями и основными оксидами с образованием солей:



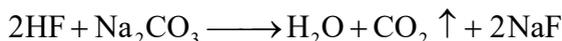
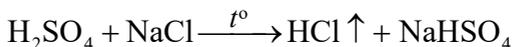


Кислоты также взаимодействуют с:

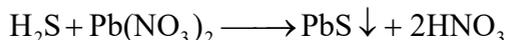
- солями более слабых кислот:



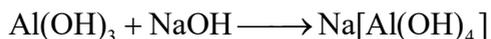
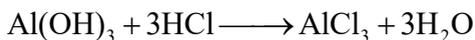
- солями более летучих или менее устойчивых кислот:



- такими солями, взаимодействие с которыми приводит к образованию малорастворимых продуктов реакции:



Гидраты амфотерных оксидов, как и сами оксиды, обладают амфотерными свойствами и называются **амфотерными гидроксидами**. Амфотерные гидроксиды проявляют как основные, так и кислотные свойства. Например, гидроксид алюминия взаимодействует и с кислотами, и с щелочами:

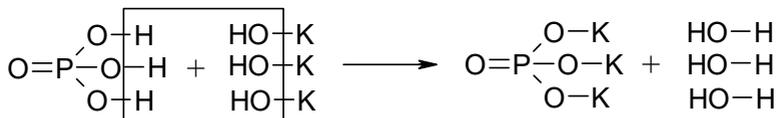


**Соли** можно рассматривать как продукты взаимодействия соответствующих кислот и оснований. Состав солей в самом общем виде может быть выражен формулой  $\text{Met}_x\text{An}_y$ , где  $\text{Met}^{y+}$  – катион металла или катион аммония,  $\text{An}^{x-}$  – анион кислотного остатка. В зависимости от химического состава различают средние, кислые и основные соли.

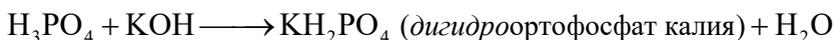
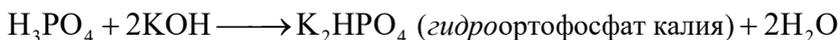
**Средние соли** представляют собой продукты полного замещения атомов водорода в кислоте на металл, то есть продукты полной нейтрализации. Так, ортофосфат натрия представляет собой продукт полной нейтрализации ортофосфорной кислоты гидроксидом натрия:



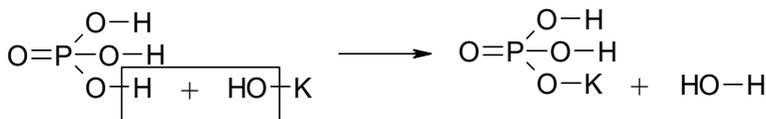
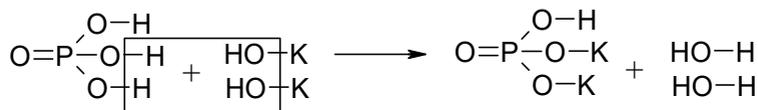
Запишем для большей наглядности эту реакцию, используя структурно-графические формулы:



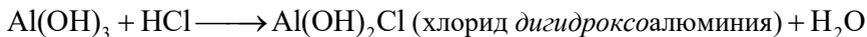
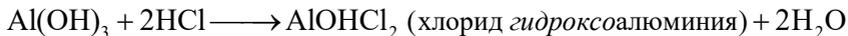
**Кислые соли** представляют собой продукты неполного замещения атомов водорода в многоосновных кислотах атомами металла, то есть продукты неполной нейтрализации многоосновной кислоты основанием:

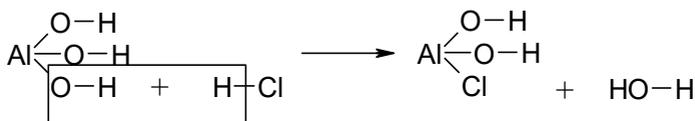


Запишем эти же реакции с использованием структурно-графических формул:

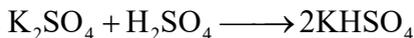


**Основные соли** представляют собой продукты неполного замещения гидроксигрупп многокислотных оснований кислотными остатками, то есть продукты неполной нейтрализации многокислотного основания кислотой:



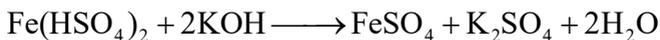


Кислые и основные соли могут быть получены не только в результате реакций неполной нейтрализации, но и из соответствующих средних солей при дополнительном подкислении или подщелачивании раствора:



Перевести кислую соль в соответствующую среднюю можно, например:

- добавлением сильного основания:



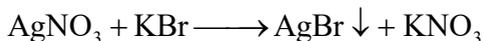
- нагреванием:



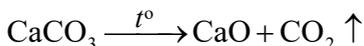
Основную соль можно перевести в среднюю добавлением соответствующей кислоты:



Выше при характеристике химических свойств оснований и кислот приводились уравнения реакций солей с этими веществами. Кроме того, соли могут реагировать и друг с другом. Подобные реакции протекают, если приводят к образованию солей, менее растворимых, чем исходные:



Соли кислородсодержащих кислот подвергаются термическому разложению; наиболее легко оно осуществляется в случае карбонатов и нитратов. Карбонаты разлагаются на оксид металла и углекислый газ:

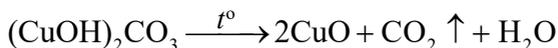


Продукты разложения нитратов зависят от активности металла.

При термическом разложении кислых солей могут образовываться средние соли:



Основные соли при термическом разложении образуют обычно оксиды металлов:



Также соли вступают в окислительно-восстановительные реакции с металлами, более активными, чем металл, катион которого входит в состав соли:

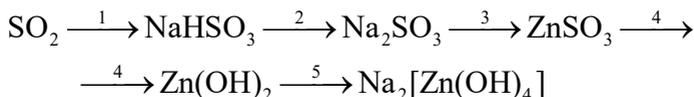


## 2.2. Примеры решения задач

### Пример 1

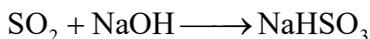
*Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить превращения в соответствии со схемой: оксид серы(IV) → гидросульфит натрия → сульфит натрия → сульфит цинка → гидроксид цинка → тетрагидроксицинкат натрия.*

Прежде всего запишем заданную цепочку превращений, используя химические формулы соответствующих веществ:



1. Оксид серы(IV) – кислотный оксид, ангидрид сернистой кислоты. Для того чтобы из кислотного оксида получить соль, следует взять соответствующее основание, в данном случае – гидроксид натрия. Если на один моль оксида взять один моль гидроксида натрия, образуется необходимая нам кислая соль (при взаимодействии одного моль оксида серы(IV) с двумя моль

гидроксида натрия образовалась бы средняя соль – сульфит натрия):



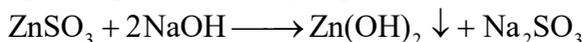
2. Перевести кислую соль в среднюю можно добавлением раствора щелочи, в данном случае – гидроксида натрия:



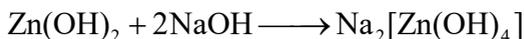
3. Чтобы из сульфита натрия получить сульфит цинка, следует взять любую растворимую соль цинка; подобная реакция возможна, поскольку образующийся сульфит цинка – соединение малорастворимое:



4. Превратить среднюю соль в соответствующий гидроксид можно добавлением достаточного количества раствора щелочи; эта реакция возможна, так как гидроксид цинка – соединение менее растворимое, чем сульфит цинка:



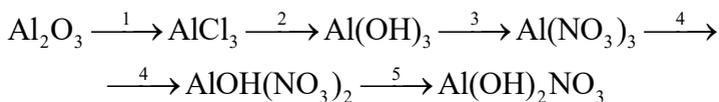
5. Гидроксид цинка проявляет амфотерные свойства. Поскольку в тетрагидроксицинкате натрия цинк входит в состав кислотного остатка, очевидно, что в данном случае должна протекать химическая реакция, в условиях которой гидроксид цинка будет проявлять кислотные свойства, для этого следует взять соответствующее основание:



## Пример 2

*Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить превращения в соответствии со схемой: оксид алюминия → хлорид алюминия → гидроксид алюминия → нитрат алюминия → нитрат гидроксиалюминия → нитрат дигидроксиалюминия.*

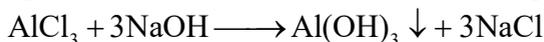
Запишем заданную цепочку превращений, используя химические формулы соответствующих веществ:



1. Для того чтобы из оксида металла получить соль, необходимо взять соответствующую кислоту. Оксид алюминия – амфотерный; взаимодействуя с кислотой, он ведет себя как основной оксид:



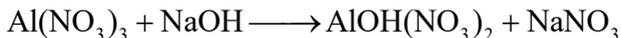
2. Превратить соль в гидроксид можно под действием раствора щелочи; в данном случае реакция возможна, так как образующийся гидроксид алюминия – соединение малорастворимое:



3. Чтобы из гидроксида получить среднюю соль, необходимо осуществить его полную нейтрализацию соответствующей кислотой:



4. Перевести среднюю соль в основную можно добавлением раствора щелочи, в данном случае на один моль средней соли потребуется один моль щелочи:



5. Для того чтобы осуществить переход между гидроксо-солью и дигидроксо-солью, потребуется еще один моль щелочи:

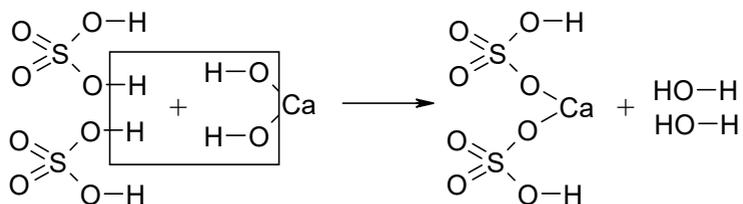
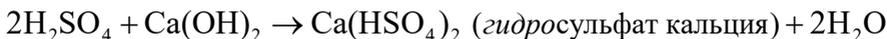
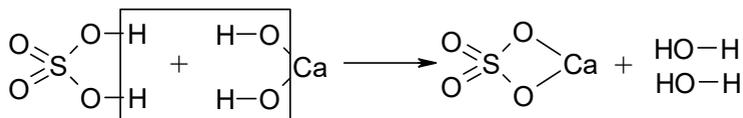


### Пример 3

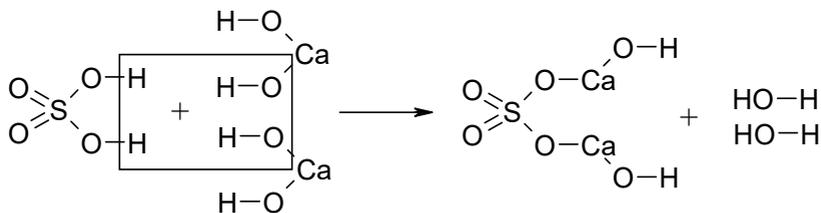
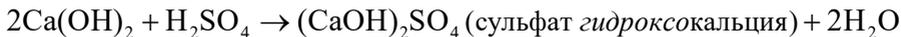
*Составьте уравнения реакций образования всех гипотетически возможных солей при взаимодействии серной кислоты и гидроксида кальция, используя как молекулярные, так и структурно-графические формулы. Назовите продукты реакций.*

Серная кислота – двухосновная, следовательно, при взаимодействии с основанием возможна как ее полная нейтрализа-

ция, приводящая к замещению металлом двух атомов водорода с образованием средней соли, так и неполная – приводящая к замещению только одного из двух атомов водорода с образованием кислой соли:



В то же время гидроксид кальция представляет собой двухкислотное основание, поэтому при взаимодействии с кислотой возможна как его полная нейтрализация, приводящая к замещению на кислотный остаток двух гидроксильных групп с образованием средней соли, так и неполная, приводящая к замещению только одной из гидроксогрупп с образованием основной соли. Реакция полной нейтрализации была записана выше, поэтому нам остается написать только уравнение реакции образования основной соли:



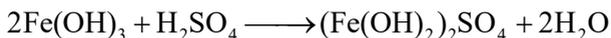
Таким образом, при взаимодействии серной кислоты и гидроксида кальция возможно образование трех разных солей:

средней, кислой и основной, в зависимости от мольных соотношений кислоты и основания.

#### Пример 4

*Сколько моль серной кислоты следует взять, чтобы превратить один моль гидроксида железа(III) в сульфат дигидроксижелеза(III)? Ответ проиллюстрируйте уравнением соответствующей реакции.*

Запишем уравнение реакции:



Из стехиометрических коэффициентов в данном уравнении видно, что для превращения двух моль гидроксида железа(III) в сульфат дигидроксижелеза(III) требуется один моль серной кислоты, следовательно, на один моль гидроксида железа(III) потребуется 0,5 моль серной кислоты.

### 2.3. Задачи для подготовки к контрольной работе

1. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить превращения по схеме: гидроксид меди(II) → нитрат гидроксомеди(II) → нитрат меди(II) → гидроксид меди(II) → оксид меди(II) → хлорид меди(II).

2. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить превращения по схеме: сульфид натрия → сероводородная кислота → гидросульфид лития → сульфид лития → сероводородная кислота → сульфид свинца(II).

3. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить превращения по схеме: оксид магния → карбонат магния → сульфат магния → гидросульфат магния → гидроксид магния → сульфат гидроксомагния.

4. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить превращения по схеме: гидроксид натрия → сульфид натрия → сероводородная кислота → сульфид аммония → гидроксид аммония → гидросульфат аммония.

5. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить превращения по схеме: хлорид олова(II) → гидроксид олова(II) → сульфат гидроксиолова(II) → сульфат олова(II) → гидроксид олова(II) → бромид гидроксиолова(II).

6. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить превращения по схеме: оксид мышьяка(V) → метамышьяковая кислота → ортомышьяковая кислота → гидроортоарсенат аммония → ортоарсенат аммония → аммиак.

7. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить превращения по схеме: нитрат свинца(II) → нитрат гидроксисвинца(II) → гидроксид свинца(II) → оксид свинца(II) → хлорид свинца(II) → тетрагидроксоплюмбат(II) натрия.

8. Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить превращения по схеме: оксид углерода(IV) → гидрокарбонат кальция → карбонат кальция → оксид углерода(IV) → карбонат лития → хлорид лития.

9. Составьте уравнения реакций образования всех гипотетически возможных солей при взаимодействии гидроксида магния и ортофосфорной кислоты, используя молекулярные и структурно-графические формулы, и назовите продукты реакций.

10. Составьте уравнения реакций образования всех гипотетически возможных солей при взаимодействии гидроксида алюминия и серной кислоты, используя молекулярные и структурно-графические формулы, и назовите продукты реакций.

11. Составьте уравнения реакций образования всех гипотетически возможных солей при взаимодействии гидроксида калия и нитрата хрома(III), используя молекулярные и структурно-графические формулы, и назовите продукты реакций.

12. Составьте уравнения реакций образования всех гипотетически возможных солей при взаимодействии гидроксида натрия и ортомышьяковой кислоты, используя молекулярные и

структурно-графические формулы, и назовите продукты реакций.

13. Сколько моль хлороводорода следует взять, чтобы превратить один моль гидроксида железа(III) в хлорид гидроксожелеза(III)? Составьте уравнение соответствующей реакции.

14. Сколько моль гидроксида кальция следует взять, чтобы превратить один моль ортофосфорной кислоты в гидроортофосфат кальция? Составьте уравнение соответствующей реакции.

15. Сколько моль гидроксида бария следует взять, чтобы превратить один моль ортомышьяковой кислоты в ортоарсенат бария? Составьте уравнение соответствующей реакции.

16. Сколько моль серной кислоты следует взять, чтобы превратить два моль гидроксида хрома(III) в сульфат дигидроксохрома(III)? Составьте уравнение соответствующей реакции.

17. Составьте уравнение реакции образования ортофосфата гидроксожелеза(II) из соответствующих кислоты и основания, используя молекулярные и структурно-графические формулы.

18. Составьте уравнение реакции образования гидросульфита кальция из соответствующих кислоты и основания, используя молекулярные и структурно-графические формулы.

19. Составьте уравнение реакции образования гидрокарбоната стронция из соответствующих кислоты и основания, используя молекулярные и структурно-графические формулы.

20. Составьте уравнение реакции образования ортофосфата дигидроксохрома(III) из соответствующих кислоты и основания, используя молекулярные и структурно-графические формулы.

## 3. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

---

### 3.1. Теоретический обзор

Химическая термодинамика изучает переходы энергии из одной формы в другие и от одной совокупности тел к другим, а также возможность, направление и глубину осуществления химических процессов и фазовых переходов.

Химические реакции протекают с выделением или поглощением теплоты. Количество выделенного или поглощенного тепла называется **тепловым эффектом** реакции.

В соответствии с первым началом термодинамики, если система поглощает некоторое количество теплоты  $Q$ , то эта теплота расходуется на изменение внутренней энергии системы  $\Delta U$  и на совершение работы  $A$  против внешних сил:

$$Q = \Delta U + A \quad (24)$$

Внутренняя энергия – это полная энергия системы за вычетом ее потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве, и без учета кинетической энергии системы как целого. Абсолютное значение внутренней энергии неизвестно, так как невозможно привести систему в состояние, лишенное энергии. Внутренняя энергия, как и любой вид энергии, является функцией состояния, то есть ее изменение однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода из начального состояния в конечное:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Теплота и работа функциями состояния не являются, так как они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы.

В химической термодинамике под работой против внешних сил обычно подразумевается работа против внешнего давления – работа расширения. Для изобарных процессов ( $p = const$ ) она равна произведению давления на изменение объема системы при ее переходе из состояния 1 в состояние 2:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V \quad (25)$$

На основании уравнений (24) и (25) запишем выражение для теплового эффекта изобарного процесса  $Q_p$ :

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (26)$$

Обозначим сумму внутренней энергии и произведения давления на объем через  $H$ :

$$H \equiv U + pV$$

Тогда уравнение (26) преобразуется к виду:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (27)$$

Таким образом, при  $p = const$  теплота приобретает свойство функции состояния и не зависит от пути, по которому протекает процесс.

Величину  $H$  называют **энтальпией**. Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния.

Уравнение (27) означает, что теплота, поглощенная извне или выделенная в окружающую среду в процессе, который протекает при постоянном давлении, равна соответственно увеличению или уменьшению энтальпии системы. Тепловой эффект реакции при постоянном давлении, взятый с обратным знаком, называют **энтальпией реакции  $\Delta H$**  (кДж):

$$\Delta H = -Q_p$$

Химические реакции, при протекании которых происходит уменьшение энтальпии системы ( $\Delta H < 0$ ), и во внешнюю среду выделяется теплота ( $Q > 0$ ), называют **экзотермическими**. Реакции, в результате которых энтальпия возрастает ( $\Delta H > 0$ ), и система поглощает теплоту извне ( $Q < 0$ ), называются **эндотермическими**.

Тепловой эффект реакции образования одного моль вещества из простых веществ, находящихся в состояниях, наиболее устойчивых при стандартных условиях, называют **стандартной энтальпией образования вещества  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$**  (кДж/моль). Под

стандартными условиями понимают атмосферное давление 101,3 кПа и температуру 25 °С (298,15 К). Энтальпии образования простых веществ в агрегатных состояниях, устойчивых при стандартных условиях, приняты равными нулю.

Термохимические расчеты базируются на **законе Гесса**: тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути ее протекания. Закон Гесса справедлив для процессов, протекающих в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях. Из закона Гесса следует, что тепловой эффект химической реакции равен разности сумм энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ (реагентов), с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H = \sum_i (n_i \Delta H_{fi})_{\text{продукты}} - \sum_j (n_j \Delta H_{fj})_{\text{реагенты}} \quad (28)$$

где  $n_i$ ,  $n_j$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Тенденция к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией, то есть экзотермичность реакции, является одним из факторов, определяющих направление самопроизвольного протекания процесса. Тем не менее, возможно самопроизвольное протекание и эндотермических реакций. Это связано с тем, что протекание большинства процессов сопровождается не только энергетическими эффектами, но и изменением степени упорядоченности системы: частицам присуще стремление к беспорядочному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное.

Термодинамическая функция состояния, характеризующая степень неупорядоченности системы, называется **энтропией**  $S$  (Дж/К). Энтропия вещества тем выше, чем меньше упорядоченность частиц этого вещества. Наиболее неупорядоченным агрегатным состоянием является газообразное состояние.

Изменение энтропии в ходе химической реакции или в результате фазового перехода может быть рассчитано по уравнению, аналогичному уравнению (28), на основании величин энтропий реагентов и продуктов реакции:

$$\Delta S = \sum_i (n_i S_i)_{\text{продукты}} - \sum_j (n_j S_j)_{\text{реагенты}} \quad (29)$$

Стремление системы к беспорядку проявляется тем в большей степени, чем выше температура; произведение  $T\Delta S$  количественно оценивает эту тенденцию и называется энтропийным фактором.

Реакцию, протекающую без воздействия внешних факторов, называют самопроизвольной. Движущие силы химической реакции в общем случае обусловлены одновременным действием двух факторов – энтальпийного, отражающего стремление системы к образованию прочных связей между частицами, к возникновению более сложных веществ и, как следствие, к понижению энергии системы ( $\Delta H < 0$ ), и энтропийного, отражающего противоположную тенденцию – стремление системы к максимальной неупорядоченности ( $T\Delta S > 0$ ).

В случае изобарно-изотермических процессов энтальпийный и энтропийный факторы объединяются функцией, называемой **свободной энергией Гиббса**, или химическим средством, или изобарно-изотермическим потенциалом  $G$ . Она рассчитывается как равнодействующая энтальпийного и энтропийного факторов реакции:

$$G = H - TS$$

Изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  является движущей силой реакции; величина этого изменения есть мера химического средства исходных веществ, то есть их способности к химическому взаимодействию между собой в данных условиях:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (30)$$

В системах, находящихся в изобарно-изотермических условиях, самопроизвольно могут протекать только те процессы,

которые сопровождаются уменьшением свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G < 0 \quad (31)$$

Необходимо подчеркнуть, что критерий (31) позволяет оценить лишь принципиальную возможность протекания процесса.

На основании уравнения (30) можно оценить вклад энтальпийного и энтропийного факторов в величину  $\Delta G$  и сделать выводы о возможности самопроизвольного протекания химических процессов, основываясь на знаке величин  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . Рассмотрим четыре возможных случая.

▪ Экзотермические реакции,  $\Delta H < 0$ :

а) если  $\Delta S > 0$ , то  $\Delta G < 0$  при любых значениях  $T$ , следовательно, экзотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, могут протекать самопроизвольно при любых температурах;

б) если  $\Delta S < 0$ , реакция может протекать самопроизвольно при  $\Delta H > T\Delta S$ , то есть при низких температурах.

▪ Эндотермические реакции,  $\Delta H > 0$ :

а) если  $\Delta S > 0$ , процесс может протекать самопроизвольно при  $\Delta H < T\Delta S$ , то есть при высоких температурах;

б) если  $\Delta S < 0$ , то  $\Delta G > 0$  при любых температурах, следовательно, самопроизвольное протекание эндотермических реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии, невозможно.

Из приведенных рассуждений следует, что, если для некоторой реакции знаки  $\Delta H$  и  $\Delta S$  одинаковые, то существует такая температура, при которой  $\Delta G$  меняет знак, что говорит о смене направления разрешенного процесса. При величине  $\Delta G$ , равной нулю, в системе наступает термодинамическое равновесие.

Значения стандартных энтальпий образования и энтропий ряда веществ с учетом их агрегатных состояний и аллотропных модификаций приведены в таблице 1.

Таблица 1

Стандартные энтальпии образования и стандартные энтропии  
некоторых веществ при 25 °С

Вещество	Агрегатное состояние	$\Delta H_f^{\circ}_{298}$ кДж/моль	$S^{\circ}_{298}$ Дж/(моль · К)
Al	кр	0	28,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	кр	-1675,0	50,9
As <sub>серый</sub>	кр	0	35,6
AsH <sub>3</sub>	г	66,4	223,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	кр	-1272,8	54,0
BCl <sub>3</sub>	ж	-427,1	206,3
BCl <sub>3</sub>	г	-403,8	289,5
C <sub>графит</sub>	кр	0	5,7
C <sub>алмаз</sub>	кр	1,8	2,4
CH <sub>4</sub>	г	-74,9	186,3
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	г	226,8	200,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	г	52,3	219,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	г	-89,7	229,5
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	ж	82,9	269,2
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	ж	-277,6	160,7
CO	г	-110,5	197,5
CO <sub>2</sub>	г	-393,5	213,7
Cl <sub>2</sub>	г	0	223,0
HCl	г	-92,2	186,8
Cu	кр	0	33,2
Cu <sub>2</sub> O	кр	-173,0	92,9
CuO	кр	-162,0	42,6
F <sub>2</sub>	г	0	202,7
HF	г	-271,0	173,7
Fe	кр	0	27,2

Вещество	Агрегатное состояние	$\Delta H_f^{\circ}{}_{298}$ кДж/моль	$S^{\circ}{}_{298}$ Дж/(моль · К)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	кр	-1117,0	146,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	кр	-821,3	87,0
Fe(OH) <sub>2</sub>	кр	-562,0	88,0
Fe(OH) <sub>3</sub>	кр	-827,0	105,0
H <sub>2</sub>	г	0	130,5
H <sub>2</sub> O	ж	-285,8	70,1
H <sub>2</sub> O	г	-241,8	188,7
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ж	-187,8	109,5
K	кр	0	64,7
K <sub>2</sub> O	кр	-361,5	94,0
KOH	кр	-424,7	78,9
KNO <sub>2</sub>	кр	-354,0	117,2
KNO <sub>3</sub>	кр	-494,5	132,9
Mn	кр	0	32,0
MnO <sub>2</sub>	кр	-521,5	53,1
N <sub>2</sub>	г	0	191,5
N <sub>2</sub> O	г	82,0	219,9
NO	г	90,3	210,6
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	г	83,3	307,0
NO <sub>2</sub>	г	33,5	240,2
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ж	-19,0	209,0
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	г	9,0	304,0
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	кр	-43,0	178,2
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	г	11,0	356,0
HNO <sub>3</sub>	ж	-174,1	155,6
HNO <sub>3</sub>	г	-135,0	266,9
NH <sub>3</sub>	г	-46,2	192,6
O <sub>2</sub>	г	0	205,0
O <sub>3</sub>	г	143,0	238,8
P <sub>4</sub> белый	кр	0	41,1

Вещество	Агрегатное состояние	$\Delta H_f^{\circ}{}_{298}$ кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ Дж/(моль · К)
P <sub>4</sub> красный	кр	-17,4	22,8
NH <sub>3</sub>	г	5,0	210,2
Pb	кр	0	64,8
PbO	кр	-217,6	68,7
PbO <sub>2</sub>	кр	-277,0	74,9
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	кр	-452,0	218,0
S ромбическая	кр	0	31,9
S	г	272,9	167,7
H <sub>2</sub> S	г	-20,4	205,7
SO <sub>2</sub>	г	-296,9	248,1
SO <sub>3</sub>	г	-395,8	256,7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ж	-814,2	159,6
SiO <sub>2</sub>	кр	-911,0	41,8
SiF <sub>4</sub>	г	-1614,9	282,0
Sn белое	кр	0	51,5
SnO	кр	-286,0	56,0
SnO <sub>2</sub>	кр	-581,0	52,0

### 3.2. Примеры решения задач

#### Пример 1

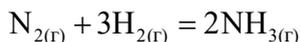
*Какое количество теплоты выделится при образовании 112 л газообразного аммиака, измеренного при нормальных условиях, в результате взаимодействия водорода и азота в газовой смеси?*

Вычислим, сколько моль аммиака содержится в заданном объеме при нормальных условиях. Воспользуемся для этого уравнением (3):

$$n(\text{NH}_3) = \frac{V(\text{NH}_3)}{V_m} = \frac{112 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 5 \text{ моль}$$

где  $V_m$  – молярный объем газа, равный при нормальных условиях 22,4 л/моль.

Запишем уравнение реакции образования аммиака из азотно-водородной газовой смеси:



Из стехиометрических коэффициентов видно, что данное уравнение соответствует процессу образования 2 моль аммиака. Вычислим тепловой эффект данной реакции в стандартных условиях  $\Delta H^\circ_{298}$  на основании следствия из закона Гесса (28):

$$\Delta H^\circ_{298} = 2 \cdot \Delta H^\circ_{f298}(\text{NH}_{3(\text{r})}) - (\Delta H^\circ_{f298}(\text{N}_{2(\text{r})}) + 3 \cdot \Delta H^\circ_{f298}(\text{H}_{2(\text{r})}))$$

Энтальпии образования простых веществ в агрегатных состояниях, устойчивых при стандартных условиях, приняты равными нулю:

$$\Delta H^\circ_{f298}(\text{N}_{2(\text{r})}) = 0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ_{f298}(\text{H}_{2(\text{r})}) = 0 \text{ кДж/моль}$$

Значение стандартной энтальпии образования аммиака найдем в таблице 1:

$$\Delta H^\circ_{f298}(\text{NH}_{3(\text{r})}) = -46,2 \text{ кДж/моль}$$

Тогда:

$$\Delta H^\circ_{298} = 2 \text{ моль} \cdot (-46,2 \text{ кДж/моль}) = -92,4 \text{ кДж}$$

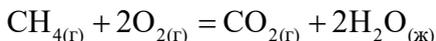
Мы нашли тепловой эффект реакции образования 2 моль аммиака. Если при образовании 2 моль аммиака выделяется 92,4 кДж теплоты, то при образовании 5 моль аммиака выделится в 2,5 раза больше теплоты:

$$\Delta H^\circ_{298} = -92,4 \text{ кДж/моль} \cdot 2,5 \text{ моль} = -231 \text{ кДж}$$

## Пример 2

*Сколько теплоты выделится при сгорании 1 л метана, измеренного при нормальных условиях, до образования жидкой воды и оксида углерода(IV)?*

Составим уравнение данной химической реакции с указанием агрегатных состояний веществ:



Вычислим тепловой эффект реакции в стандартных условиях на основании следствия из закона Гесса (28):

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= \Delta H_{f298}^{\circ}(\text{CO}_{2(\text{г})}) + 2 \cdot \Delta H_{f298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \\ &- (\Delta H_{f298}^{\circ}(\text{CH}_{4(\text{г})}) + 2 \cdot \Delta H_{f298}^{\circ}(\text{O}_{2(\text{г})})) \end{aligned}$$

Энтальпии образования простых веществ в агрегатных состояниях, устойчивых при стандартных условиях, приняты равными нулю:

$$\Delta H_{f298}^{\circ}(\text{O}_{2(\text{г})}) = 0 \text{ кДж/моль}$$

Величины стандартных энтальпий образования остальных веществ-участников реакции найдем в таблице 1:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= 1 \text{ моль} \cdot (-393,5 \text{ кДж/моль}) + 2 \text{ моль} \cdot (-285,8 \text{ кДж/моль}) - \\ &- 1 \text{ моль} \cdot (-74,9 \text{ кДж/моль}) = -890,2 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Из стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции видно, что вычисленный тепловой эффект характеризует реакцию сгорания 1 моль метана. Согласно условию задачи нам требуется вычислить тепловой эффект реакции сгорания 1 л метана. Для этого определим, сколько моль метана содержится в 1 л метана при нормальных условиях, воспользовавшись уравнением (3):

$$n(\text{CH}_4) = \frac{V(\text{CH}_4)}{V_m} = \frac{1 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} \approx 0,0446 \text{ моль}$$

где 22,4 л/моль – молярный объем газа при нормальных условиях.

Составим пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ моль} & - & -890,2 \text{ кДж} \\ 0,0446 \text{ моль} & - & x \text{ кДж} \end{array}$$

Таким образом, тепловой эффект реакции сгорания 1 л метана при стандартных условиях равен:

$$x \approx -39,7 \text{ кДж}$$

Следовательно, выделится 39,7 кДж теплоты.

### Пример 3

*Вычислите изменение свободной энергии Гиббса реакции*



*на основании величин стандартных энтальпий образования и стандартных энтропий веществ-участников реакции и сделайте вывод о возможности протекания данной реакции в стандартных условиях.*

Изменение свободной энергии Гиббса в ходе химической реакции может быть вычислено по уравнению (30):

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298,15 \cdot \Delta S_{298}^{\circ}$$

где 298,15 К – стандартная температура,  $\Delta H_{298}^{\circ}$  и  $\Delta S_{298}^{\circ}$  – стандартные энтальпия и энтропия реакции.

Вычислим стандартную энтальпию реакции на основании следствия из закона Гесса (28):

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 2 \cdot \Delta H_{f298}^{\circ}(\text{NO}_{2(г)}) - (2 \cdot \Delta H_{f298}^{\circ}(\text{NO}_{(г)}) + \Delta H_{f298}^{\circ}(\text{O}_{2(г)}))$$

Стандартные энтальпии образования простых веществ в агрегатных состояниях, устойчивых при стандартных условиях, приняты равными нулю:

$$\Delta H_{f298}^{\circ}(\text{O}_{2(г)}) = 0 \text{ кДж/моль}$$

Величины стандартных энтальпий образования остальных веществ-участников реакции найдем в таблице 1 и произведем соответствующие вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= 2 \text{ моль} \cdot 33,5 \text{ кДж/моль} - 2 \text{ моль} \cdot 90,3 \text{ кДж/моль} = \\ &= -113,6 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Стандартную энтропию реакции определим по уравнению (29):

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 2 \cdot S_{298}^{\circ}(\text{NO}_{2(\text{г})}) - (2 \cdot S_{298}^{\circ}(\text{NO}_{(\text{г})}) + S_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(\text{г})}))$$

Величины стандартных энтропий веществ-участников реакции найдем в таблице 1 (обратите внимание на то, что стандартные энтропии простых веществ  $S_{298}^{\circ}$ , в отличие от стандартных энтальпий образования простых веществ, не равны нулю):

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^{\circ} &= 2 \text{ моль} \cdot 240,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} - (2 \text{ моль} \cdot 210,6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} + \\ &+ 1 \text{ моль} \cdot 205,0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}) = -145,8 \frac{\text{Дж}}{\text{К}} = -0,1458 \frac{\text{кДж}}{\text{К}} \end{aligned}$$

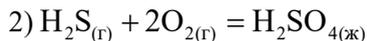
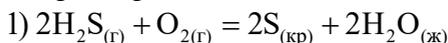
Вычислим изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала реакции:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -113,6 \text{ кДж} - 298,15 \text{ К} \cdot (-0,1458 \frac{\text{кДж}}{\text{К}}) \approx -70,1 \text{ кДж} < 0$$

Отрицательное значение изменения свободной энергии Гиббса является критерием принципиальной возможности самопроизвольного протекания процесса. Таким образом, данная реакция в стандартных условиях термодинамически разрешена.

#### Пример 4

*Какая из реакций окисления сероводорода при 350 К термодинамически более вероятна? Изменениями  $\Delta H^{\circ}$  и  $\Delta S^{\circ}$  с температурой можно пренебречь:*



Мерой химического сродства исходных веществ, то есть их способности к химическому взаимодействию между собой в данных условиях, является величина изменения свободной энергии Гиббса в ходе химической реакции. При этом критерием возможности самопроизвольного протекания химических реакций в изобарно-изотермических условиях является отрицательное значение изменения свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G < 0$$

Следовательно, из двух данных реакций термодинамически более вероятна реакция, изменение свободной энергии Гиббса которой при данной температуре будет иметь наиболее отрицательную величину.

Вычислим изменения стандартных изобарно-изотермических потенциалов для каждой из реакций по аналогии с предыдущим примером.

Для реакции №1:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= 2 \cdot \Delta H_{f298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) + (2 \cdot \Delta H_{f298}^{\circ}(\text{S}_{(кр)}) - (2 \cdot \Delta H_{f298}^{\circ}(\text{H}_2\text{S}_{(г)}) + \\ &+ \Delta H_{f298}^{\circ}(\text{O}_{2(г)})) = 2 \text{ моль} \cdot (-285,8 \text{ кДж/моль}) - \\ &- 2 \text{ моль} \cdot (-20,4 \text{ кДж/моль}) = -530,8 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^{\circ} &= 2 \cdot S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) + 2 \cdot S_{298}^{\circ}(\text{S}_{(кр)}) - (2 \cdot S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{S}_{(г)}) + S_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(г)})) = \\ &2 \text{ моль} \cdot 70,1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} + 2 \text{ моль} \cdot 31,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} - \\ &- (2 \text{ моль} \cdot 205,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} + 1 \text{ моль} \cdot 205,0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}) = \\ &- 412,4 \frac{\text{Дж}}{\text{К}} = -0,4124 \frac{\text{кДж}}{\text{К}} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{350}^{\circ} = -530,8 \text{ кДж} - 350 \text{ К} \cdot (-0,4124 \frac{\text{кДж}}{\text{К}}) \approx -386,5 \text{ кДж}$$

Для реакции №2:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= \Delta H_{f298}^{\circ}(\text{H}_2\text{SO}_{4(ж)}) - (\Delta H_{f298}^{\circ}(\text{H}_2\text{S}_{(г)}) + 2 \cdot \Delta H_{f298}^{\circ}(\text{O}_{2(г)})) = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot (-814,2 \text{ кДж/моль}) - 1 \text{ моль} \cdot (-20,4 \text{ кДж/моль}) = \\ &= -793,8 \text{ кДж} \end{aligned}$$

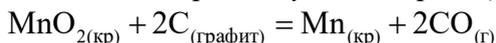
$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^{\circ} &= S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{SO}_{4(ж)}) - (S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{S}_{(г)}) + 2 \cdot S_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(г)})) = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot 156,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} - (1 \text{ моль} \cdot 205,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} + \\ &+ 2 \text{ моль} \cdot 205,0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}) = -458,8 \frac{\text{Дж}}{\text{К}} = -0,4588 \frac{\text{кДж}}{\text{К}} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{350}^{\circ} = -793,8 \text{ кДж} - 350 \text{ К} \cdot (-0,4588 \frac{\text{кДж}}{\text{К}}) \approx -633,2 \text{ кДж}$$

Сравнивая величины  $\Delta G$  двух реакций при 350 К, можно сделать вывод, что при данной температуре термодинамически более вероятна вторая реакция – окисление сероводорода до серной кислоты.

### Пример 5

*Возможна ли в стандартных условиях реакция:*



*Существует ли температурный интервал, в котором ее самопроизвольное протекание термодинамически разрешено?*

Для того чтобы ответить на вопрос о возможности протекания реакции в стандартных условиях, вычислим изменение свободной энергии Гиббса в ходе реакции по аналогии с предыдущими примерами:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= 2 \cdot \Delta H_{f298}^{\circ}(\text{CO}_{(\text{г})}) + \Delta H_{f298}^{\circ}(\text{Mn}_{(\text{кр})}) - (2 \cdot \Delta H_{f298}^{\circ}(\text{C}_{(\text{графит})}) + \\ &+ \Delta H_{f298}^{\circ}(\text{MnO}_{2(\text{кр})})) = 2 \text{ моль} \cdot (-110,5 \text{ кДж/моль}) - 1 \text{ моль} \times \\ &\times (-521,5 \text{ кДж/моль}) = 300,5 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^{\circ} &= 2 \cdot S_{298}^{\circ}(\text{CO}_{(\text{г})}) + S_{298}^{\circ}(\text{Mn}_{(\text{кр})}) - (2 \cdot S_{298}^{\circ}(\text{C}_{(\text{графит})}) + \\ &+ S_{298}^{\circ}(\text{MnO}_{2(\text{кр})})) = 2 \text{ моль} \cdot 197,5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} + \\ &+ 1 \text{ моль} \cdot 32,0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} - (2 \text{ моль} \cdot 5,74 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} + \\ &+ 1 \text{ моль} \cdot 53,1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}) \approx 362,4 \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \approx 0,3624 \frac{\text{кДж}}{\text{К}} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 300,5 \text{ кДж} - 298,15 \text{ К} \cdot 0,3624 \frac{\text{кДж}}{\text{К}} \approx 192,4 \text{ кДж} > 0$$

Положительное значение изменения свободной энергии Гиббса свидетельствует о невозможности самопроизвольного

протекания процесса в прямом направлении при стандартной температуре 298,15 К.

Так как для данной реакции знаки  $\Delta H$  и  $\Delta S$  одинаковые, существует такая температура, при которой  $\Delta G$  изменит знак, что будет означать смену направления термодинамически разрешенного процесса. Найдем эту температуру. На основании уравнения (30)  $\Delta G$  станет равным нулю при выполнении условия:

$$\Delta H = T\Delta S$$

Отсюда:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{300,5 \text{ кДж}}{0,3624 \frac{\text{кДж}}{\text{К}}} \approx 829 \text{ К}$$

Мы вычислили температуру, при которой в рассматриваемой системе наступит термодинамическое равновесие. Для того, чтобы выполнялось условие

$$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$$

необходимо, чтобы численное значение энтропийного фактора превышало величину энтальпийного фактора:

$$\Delta H < T\Delta S$$

то есть

$$T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Следовательно, для того, чтобы прямая реакция была термодинамически разрешена, необходимо поддерживать в системе температуру более 829 К, или 556 °С.

### 3.3. Задачи для подготовки к контрольной работе

1. Какое количество теплоты выделится при сгорании 214 л ацетиленa, измеренного при нормальных условиях, с образованием паров воды и оксида углерода(IV)?

2. При взаимодействии оксида углерода(II) с водородом образовались метан и пары воды. Какое количество теплоты вы-

делилось в результате этой реакции, если было получено 74 л метана в пересчете на нормальные условия?

3. Какое количество теплоты выделилось при восстановлении оксида железа(III) металлическим алюминием, если было получено 1,2 кг железа?

4. При сгорании газообразного аммиака образовались пары воды и оксид азота(II). Какое количество теплоты выделилось в результате реакции, если было получено 102 л оксида азота(II) в пересчете на нормальные условия?

5. Вычислите тепловой эффект реакции окисления оксида азота(IV) озоном до оксида азота(V), если в результате реакции образовалось 90 л кислорода в пересчете на нормальные условия.

6. Вычислите тепловой эффект реакции термического разложения 1,3 кг нитрата свинца(II) на оксид свинца(II), оксид азота(IV) и кислород.

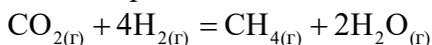
7. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления 320 г оксида олова(IV) углем до оксида олова(II) и углекислого газа.

8. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида азота(III) водородом до оксида азота(II), если в результате реакции было получено 53 л водяного пара в пересчете на нормальные условия.

9. Вычислите тепловой эффект реакции окисления 980 мл оксида азота(II), измеренного при нормальных условиях, до оксида азота(IV).

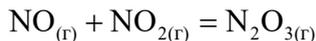
10. Вычислите тепловой эффект реакции термического разложения гидроксида железа(III), если в результате реакции было получено 38 л водяного пара в пересчете на нормальные условия.

11. Вычислите изменение изобарно-изотермического потенциала при протекании реакции



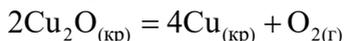
и определите, в каком направлении она может протекать самопроизвольно при стандартных условиях.

12. Вычислите изменение свободной энергии Гиббса при протекании реакции



и определите, в каком направлении она может протекать самопроизвольно при стандартных условиях.

13. Вычислите изменение изобарно-изотермического потенциала при протекании реакции



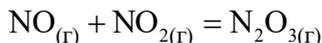
и определите, в каком направлении она может протекать самопроизвольно при стандартных условиях.

14. Вычислите изменение свободной энергии Гиббса при протекании реакции



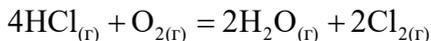
и определите, в каком направлении она может протекать самопроизвольно при стандартных условиях.

15. При какой температуре наступит термодинамическое равновесие в химической системе



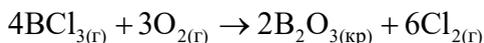
При каких температурах возможно протекание данной реакции в прямом направлении? Изменениями  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  с температурой можно пренебречь.

16. При какой температуре наступит термодинамическое равновесие в химической системе



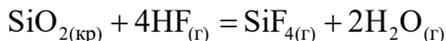
При каких температурах возможно протекание данной реакции в прямом направлении? Изменениями  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  с температурой можно пренебречь.

17. При какой температуре наступит термодинамическое равновесие в химической системе



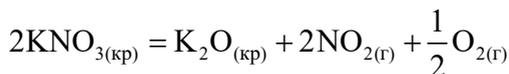
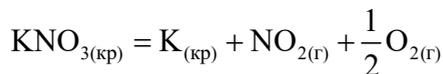
При каких температурах возможно протекание данной реакции в прямом направлении? Изменениями  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  с температурой можно пренебречь.

18. При какой температуре наступит термодинамическое равновесие в химической системе

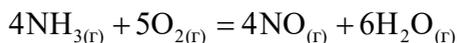
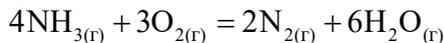


При каких температурах возможно протекание данной реакции в прямом направлении? Изменениями  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  с температурой можно пренебречь.

19. Какая из реакций разложения нитрата калия при 1500 К термодинамически более вероятна? Изменениями  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  с температурой можно пренебречь:



20. Какая из реакций окисления аммиака при 600 К термодинамически более вероятна? Изменениями  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  с температурой можно пренебречь:



## 4. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

---

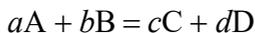
### 4.1. Теоретический обзор

Химическая кинетика изучает скорости и механизмы химических реакций. В химической кинетике реакции подразделяются на простые и сложные. Простые реакции протекают без образования промежуточных соединений, в одну стадию, сложные – с образованием промежуточных продуктов, то есть в несколько стадий. Реакции могут быть гомогенными, то есть протекающими в однородной системе, или гетерогенными, – протекающими в системах, состоящих более, чем из одной фазы.

**Скорость химической реакции**  $v$  определяется изменением количества вещества одного из реагентов или продуктов реакции в единицу времени в единице объема системы для гомогенных систем или на единице поверхности раздела фаз для гетерогенных систем. Скорость химической реакции, как правило, выражается в моль/(л·с) для гомогенных систем и в моль/(м<sup>2</sup>·с) для гетерогенных систем.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ и от условий, в которых реакция протекает. Важнейшими из них являются концентрации реагентов, температура и присутствие в системе катализатора.

Зависимость скорости реакции от концентрации определяется **законом действующих масс**: при постоянной температуре скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. В общем случае для гомогенной реакции, протекающей в соответствии с уравнением



закон действующих масс имеет вид:

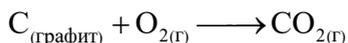
$$v = k \cdot C_M^{x_A}(A) \cdot C_M^{x_B}(B) \quad (32)$$

где  $k$  – константа скорости реакции,  $C_M(A)$  и  $C_M(B)$  – молярные концентрации реагентов А и В,  $x_A$  и  $x_B$  – частные кинетические порядки реакции по веществам А и В соответственно.

Сумма частных порядков реакции ( $x_A + x_B$ ) представляет собой общий кинетический порядок реакции  $x$ . Существуют реакции нулевого ( $x = 0$ ), первого ( $x = 1$ ), второго ( $x = 2$ ) и, в редких случаях, третьего порядка ( $x = 3$ ). Для простых по механизму реакций, протекающих в одну стадию, частные порядки совпадают со стехиометрическими коэффициентами перед формулами реагентов в уравнении реакции.

Константа скорости реакции численно равна скорости данной реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л. Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость химической реакции, но не зависит от концентраций реагирующих веществ.

В случае гетерогенных реакций в математическое выражение закона действующих масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся совместно в одной, наименее упорядоченной, фазе – в газовой фазе или в растворе. Вещества, находящиеся в более упорядоченной фазе, реагируют только в пределах поверхности раздела фаз. Концентрации таких веществ принимаются постоянными и включаются в константу скорости реакции. Например, для реакции горения угля



закон действующих масс запишется следующим образом:

$$v = k \cdot C_M(O_2)$$

Влияние температуры на скорость гомогенных реакций описывается эмпирическим **правилом Вант-Гоффа**: при повышении температуры на каждые 10 °С скорость реакции увеличивается в среднем в 2-4 раза; математически правило Вант-Гоффа выражается уравнением:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (33)$$

где  $v_{T_1}$  – скорость реакции при температуре  $T_1$ ,  $v_{T_2}$  – скорость реакции при температуре  $T_2$ ,  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости химической реакции (температурный коэффициент Вант-Гоффа), показывающий, во сколько раз возрастает ско-

рость химической реакции при повышении температуры в системе на 10 °С. Температурный коэффициент разных реакций различен, однако при обычных температурах его значение для большинства реакций лежит в пределах от 2 до 4. Для биохимических реакций температурный коэффициент находится в интервале от 7 до 10, то есть скорость биохимических реакций в большей степени зависит от температуры. Правилу Вант-Гоффа не подчиняются реакции, в которых принимают участие громоздкие молекулы, например, белки в биологических системах.

Все химические реакции можно разделить на две группы: необратимые и обратимые. Необратимые реакции протекают в одном направлении до полного израсходования одного из реагирующих веществ. Химические реакции, которые осуществляются во взаимно противоположных направлениях при одних и тех же условиях, называют **обратимыми реакциями**. В случае обратимой реакции ни одно из веществ-участников реакции не расходуется полностью.

В обратимых реакциях по мере расходования реагентов и накопления продуктов реакции возрастает скорость обратной реакции, в то время как скорость прямой реакции уменьшается в соответствии с законом действующих масс (32). Так продолжается до тех пор, пока скорости прямой  $v_{\text{пр}}$  и обратной  $v_{\text{обр}}$  реакций не станут равны, то есть до наступления состояния **химического равновесия**:

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}} \quad (34)$$

Химическое равновесие имеет динамический характер. Это означает, что в состоянии равновесия химические реакции в системе не прекращаются, при этом сколько частиц продуктов реакции в единицу времени образуется, столько их и превращается в исходные вещества.

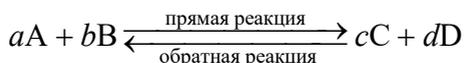
В состоянии химического равновесия концентрации всех веществ – реагентов и продуктов – сохраняются постоянными и не изменяются до тех пор, пока не изменятся условия проведения реакции. Концентрации веществ, установившиеся к моменту

наступления равновесия, называют **равновесными концентрациями** и обозначают квадратными скобками, например:  $[X]$  – равновесная молярная концентрация вещества X.

Количественной характеристикой химического равновесия служит константа равновесия  $K$ , определяемая как отношение констант скоростей прямой и обратной реакций:

$$K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}}$$

Для обратимой гомогенной реакции, протекающей в соответствии со схемой:

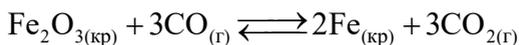


на основании условия химического равновесия (34) и с учетом закона действующих масс (32) можно записать:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (35)$$

где  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ,  $[D]$  – равновесные молярные концентрации веществ A, B, C, D;  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  – показатели степени, численно равные стехиометрическим коэффициентам перед формулами соответствующих веществ в уравнении реакции.

В случае гетерогенных реакций в выражение для константы равновесия (35) входят концентрации только тех веществ, которые находятся совместно в газовой фазе или в растворе. Например, константа равновесия химической реакции



имеет вид:

$$K = \frac{[\text{CO}_2]^3}{[\text{CO}]^3}$$

В условиях равновесия концентрации всех веществ-участников реакции взаимосвязаны. Изменение концентрации любого из них влечет за собой изменение концентраций всех остальных веществ; в итоге в системе устанавливаются новые равновесные концентрации, однако соотношение между ними

останется прежним, отвечающим величине константы равновесия.

При значениях константы равновесия, больших единицы, равновесие реакции смещено в сторону образования продуктов реакции, а при значениях, меньших единицы, – в сторону образования исходных веществ.

Константа равновесия химической реакции зависит только от природы реагирующих веществ и от температуры в системе.

Константу равновесия можно рассчитать не только по равновесному составу системы, то есть по уравнению (35), но и по термодинамическим данным. Константа равновесия реакции связана со стандартным изменением энергии Гиббса уравнением:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_T \quad (36)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура, К.

При изменении условий, в которых находится система, химическое равновесие нарушается. Через некоторое время в системе снова устанавливается химическое равновесие, отвечающее новым условиям. Переход из одного равновесного состояния в другое называется смещением равновесия. Влияние различных факторов на равновесие системы описывается **принципом Ле Шателье-Брауна**: если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо внешнее воздействие, равновесие сместится в сторону той из реакций – прямой или обратной, – которая ослабит это воздействие.

Вызвать смещение равновесия можно, изменяя температуру проведения реакции, концентрации веществ, давление в системе (только для реакций, протекающих с изменением числа молекул газообразных веществ).

При повышении температуры равновесие смещается в сторону того из двух встречных процессов, протекание которого сопровождается поглощением теплоты, то есть в сторону эндотермической реакции. Понижение температуры приводит к про-

тивоположному результату: равновесие смещается в сторону того процесса, протекание которого сопровождается выделением теплоты, а именно – в сторону экзотермической реакции.

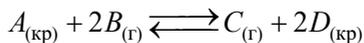
При увеличении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в направлении расходования этого вещества; при уменьшении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в направлении образования этого вещества. Изменение количества вещества в твердой фазе не вызывает смещения гетерогенного химического равновесия.

Если реакция протекает с участием газообразных веществ, смещение равновесия может быть вызвано изменением давления в системе путем уменьшения или увеличения ее объема. При увеличении давления за счет сжатия системы равновесие сдвигается в направлении уменьшения числа молекул газообразных веществ, что приводит к понижению давления в системе. При уменьшении давления за счет расширения системы равновесие сдвигается в направлении возрастания числа молекул газообразных веществ, что приводит к повышению давления в системе. Если в ходе реакции общее число молекул газообразных веществ не изменяется, то сжатие или расширение системы не приводит к нарушению равновесия.

## 4.2. Примеры решения задач

### Пример 1

*Химическая реакция второго порядка описывается уравнением:*



*Как изменится скорость прямой реакции, если уменьшите объем реакционной системы в два раза? Напишите выражение для константы равновесия этой реакции. В каком направлении сместится равновесие в данной системе при понижении в ней давления? Аргументируйте ответ.*

Запишем выражение для закона действующих масс (32) применительно к данной реакции; при этом следует учесть, что

рассматриваемая реакция – гетерогенная, и потому концентрация вещества в твердой фазе не входит в кинетическое уравнение:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot C_{\text{M}}^2(\text{B})$$

Изменение объема реакционной системы сказывается только на концентрациях газообразных веществ. В данном случае уменьшение объема системы в два раза приведет к удвоению концентрации вещества В:

$$C_{\text{M}2}(\text{B}) = 2 \cdot C_{\text{M}1}(\text{B})$$

где  $C_{\text{M}1}(\text{B})$  – исходная концентрация вещества В,  $C_{\text{M}2}(\text{B})$  – концентрация вещества В после изменения давления в системе.

Чтобы рассчитать, как изменится скорость реакции, построим отношение:

$$\frac{v_{\text{пр}2}}{v_{\text{пр}1}}$$

где  $v_{\text{пр}1}$  – скорость прямой реакции в начальных условиях,  $v_{\text{пр}2}$  – ее скорость после изменения давления в системе. При этом следует принять во внимание, что константа скорости химической реакции не зависит от концентраций реагирующих веществ, то есть:

$$k_{\text{пр}1} = k_{\text{пр}2} = k_{\text{пр}}$$

Таким образом, получим:

$$\frac{v_{\text{пр}2}}{v_{\text{пр}1}} = \frac{k_{\text{пр}} \cdot C_{\text{M}2}^2(\text{B})}{k_{\text{пр}} \cdot C_{\text{M}1}^2(\text{B})} = \frac{(2 \cdot C_{\text{M}1}(\text{B}))^2}{C_{\text{M}1}^2(\text{B})} = \frac{4 \cdot C_{\text{M}1}^2(\text{B})}{C_{\text{M}1}^2(\text{B})} = 4$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличится в четыре раза.

Выражение для константы равновесия данной реакции запишем, опираясь на уравнение (35), приняв во внимание, что реакция гетерогенна:

$$K = \frac{[\text{C}]}{[\text{B}]^2}$$

Оценить влияние различных факторов на состояние равновесия системы позволяет принцип Ле Шателье-Брауна. Изменение давления в системе вызывает смещение химического равновесия только в случае реакций, протекающих с изменением числа молекул газообразных веществ. В рассматриваемой реакции из двух моль газообразного вещества В образуется один моль газообразного вещества С, то есть реакция протекает с уменьшением числа молекул газообразных веществ. Согласно принципу Ле Шателье-Брауна, понижение давления в системе приводит к смещению равновесия в направлении образования большего числа молекул газообразных веществ, что приводит к повышению давления. Следовательно, в данном случае равновесие сместится в направлении преимущественного протекания обратной реакции.

### Пример 2

*Как изменится скорость некоторой химической реакции при повышении температуры ее проведения на 40 °С, если известно, что при повышении температуры на 10 °С скорость данной реакции возрастает в три раза?*

Из условия задачи следует, что температурный коэффициент скорости данной химической реакции, или температурный коэффициент Вант-Гоффа  $\gamma$ , показывающий, во сколько раз возрастает скорость химической реакции при повышении температуры в системе на 10 °С, равен трем:

$$\gamma = 3$$

Зависимость скорости химической реакции от температуры описывается правилом Вант-Гоффа (33). В случае, если задан только интервал изменения температур  $\Delta T$ , и неизвестны непосредственно значения  $T_1$  и  $T_2$ , можно воспользоваться иной формой уравнения (33):

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

где  $v_1$  – скорость реакции при температуре  $T_1$ ,  $v_2$  – скорость реакции при температуре  $T_2$ .

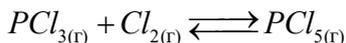
Чтобы установить, как изменится скорость реакции при изменении температуры ее проведения, вычислим отношение  $v_2/v_1$ :

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

Таким образом, скорость данной химической реакции при повышении температуры ее проведения на  $40\text{ }^\circ\text{C}$  увеличится в 81 раз.

### Пример 3

*Рассчитайте константу равновесия реакции*



*при некоторой температуре, если известно, что ко времени установления равновесия в реакцию вступило 75% хлорида фосфора(III), а начальные концентрации хлорида фосфора(III) и хлора составляли 2,8 и 3,2 моль/л соответственно.*

Запишем выражение для константы равновесия данной реакции на основании уравнения (35):

$$K = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}$$

Чтобы вычислить величину константы равновесия, необходимо найти значения равновесных концентраций всех веществ, концентрации которых входят в выражение для константы равновесия (из условия задачи нам известны только начальные концентрации реагентов).

Начальная концентрация хлорида фосфора(III):

$$C_{M0}(PCl_3) = 2,8 \text{ моль/л}$$

Известно, что к наступлению равновесия прореагировало 75% этого вещества, значит, его убыль в единицах концентрации составила:

$$\Delta C_M(\text{PCl}_3) = 2,8 \text{ моль/л} \cdot \frac{75}{100} = 2,1 \text{ моль/л}$$

Найдем, сколько хлорида фосфора(III) осталось в системе к наступлению равновесия, то есть его равновесную концентрацию:

$$[\text{PCl}_3] = C_{M0}(\text{PCl}_3) - \Delta C_M(\text{PCl}_3) = 0,7 \text{ моль/л}$$

Анализ стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции показывает, что с одним моль хлорида фосфора(III) реагирует один моль хлора, значит:

$$\Delta C_M(\text{Cl}_2) = \Delta C_M(\text{PCl}_3) = 2,1 \text{ моль/л}$$

Зная из условия задачи начальную концентрацию хлора

$$C_{M0}(\text{Cl}_2) = 3,2 \text{ моль/л}$$

найдем его равновесную концентрацию:

$$[\text{Cl}_2] = C_{M0}(\text{Cl}_2) - \Delta C_M(\text{Cl}_2) = 1,1 \text{ моль/л}$$

Хлорид фосфора(V) – продукт рассматриваемой реакции. Поскольку в условии задачи не сказано о том, что какое-либо количество этого вещества изначально присутствовало в системе, по умолчанию его начальную концентрацию примем равной нулю:

$$C_{M0}(\text{PCl}_5) = 0 \text{ моль/л}$$

Из стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции видно, что хлорида фосфора(V) образуется столько же моль, сколько вступило в реакцию моль хлорида фосфора(III) (или хлора):

$$\Delta C_M(\text{PCl}_5) = \Delta C_M(\text{PCl}_3) = \Delta C_M(\text{Cl}_2) = 2,1 \text{ моль/л}$$

Хлорид фосфора(V) накапливается в системе в процессе протекания реакции; найдем его равновесную концентрацию:

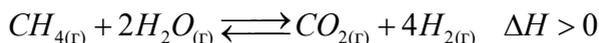
$$[\text{PCl}_5] = C_{M0}(\text{PCl}_5) + \Delta C_M(\text{PCl}_5) = 2,1 \text{ моль/л}$$

Теперь мы можем вычислить константу равновесия реакции:

$$K = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]} = \frac{2,1}{0,7 \cdot 1,1} \approx 2,7$$

#### Пример 4

*В каком направлении сместится химическое равновесие в системе*



*при а) повышении температуры, б) увеличении общего давления в системе, в) увеличении концентрации метана? Аргументируйте ответ. Запишите выражение для константы равновесия данной реакции.*

а) С увеличением температуры равновесие смещается в сторону эндотермических реакций, то есть реакций, протекающих с поглощением теплоты. В рассматриваемой системе эндотермической является прямая реакция, для нее  $\Delta H > 0$ . Следовательно, при повышении температуры в данной системе равновесие сместится в направлении прямой реакции.

б) Если в результате реакции изменяется число моль газообразных веществ, то изменение общего давления в системе вызывает смещение равновесия. В соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна, увеличение общего давления в системе вызывает смещение равновесия в сторону уменьшения числа моль газообразных веществ, то есть в сторону уменьшения давления. В рассматриваемой системе происходит превращение 3 моль газообразных веществ в 5 моль газообразных веществ. Следовательно, при повышении давления в данной системе равновесие сместится в направлении протекания обратной реакции.

в) Если в данную систему добавить метан, то есть увеличить его концентрацию, то в соответствии с законом действующих масс (32), ускорится прямая реакция, и метан будет расхо-

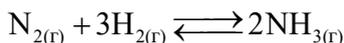
доваться быстрее, то есть равновесие в системе сместится вправо.

Для записи константы равновесия данной реакции воспользуемся уравнением (35). С учетом того, что данная реакция гомогенная, так как все вещества находятся в газовой фазе, запишем:

$$K = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]^4}{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

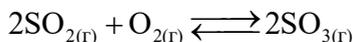
### 4.3. Задачи для подготовки к контрольной работе

1. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций в системе:



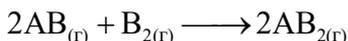
при повышении давления в системе в 5 раз? Подтвердите ответ соответствующими вычислениями. В каком направлении при этом сместится равновесие в системе? Запишите выражение для константы равновесия данной реакции.

2. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций в системе:



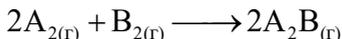
если объем газовой смеси уменьшить в 3 раза? Подтвердите ответ соответствующими вычислениями. В каком направлении при этом сместится равновесие в системе? Запишите выражение для константы равновесия данной реакции.

3. Во сколько раз следует увеличить концентрацию вещества В<sub>2</sub>, чтобы при уменьшении концентрации вещества АВ в 5 раз скорость гомогенной реакции третьего порядка:



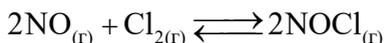
не изменилась? Аргументируйте ответ соответствующими вычислениями.

4. Во сколько раз следует увеличить концентрацию вещества  $A_2$ , чтобы при уменьшении концентрации вещества  $B_2$  в 3 раза скорость гомогенной реакции третьего порядка:



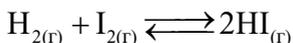
не изменилась? Аргументируйте ответ соответствующими вычислениями.

5. Начальные концентрации веществ в химической реакции:



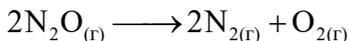
были равны 2,1 и 0,60 моль/л для оксида азота(II) и хлора соответственно. Константа скорости прямой реакции при данной температуре равна  $8,7 \cdot 10^{-6} \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ . Вычислите скорость прямой реакции в начальный момент времени и в момент времени, к которому прореагирует 30% хлора.

6. Константа скорости прямой реакции:



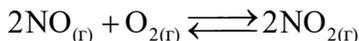
при некоторой температуре равна 0,16 л/(моль·с). Начальные концентрации водорода и иода равны 0,04 и 0,05 моль/л соответственно. Вычислите скорость прямой реакции в момент времени, к которому в системе останется 0,03 моль/л водорода.

7. Константа скорости реакции разложения оксида азота(I), протекающей по уравнению:



при некоторой температуре равна  $5 \cdot 10^{-4} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ . Начальная концентрация оксида азота(I) равна 6,0 моль/л. Вычислите скорость реакции в момент времени, к которому разложится 75% оксида азота(I).

8. Начальные концентрации веществ в химической реакции:



были равны 0,24 и 0,40 моль/л для оксида азота(II) и кислорода соответственно. Вычислите, как изменится скорость прямой ре-

акции, если увеличить концентрацию оксида азота(II) до 0,40 моль/л, а концентрацию кислорода – до 0,50 моль/л.

9. Константа скорости реакции:

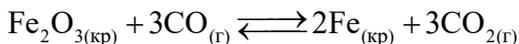


при некоторой температуре равна  $2 \cdot 10^{-3}$  л/(моль·с). Начальные концентрации оксида азота(IV) и озона были равны 3,0 и 2,0 моль/л соответственно. Вычислите скорость реакции в момент времени, к которому прореагирует 60% оксида азота(IV).

10. Как изменится скорость некоторой химической реакции при повышении температуры ее проведения на 60 °С, если при понижении температуры на 20 °С скорость данной реакции уменьшается в 4 раза?

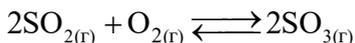
11. Как изменится скорость некоторой химической реакции при понижении температуры ее проведения на 30 °С, если при повышении температуры на 20 °С скорость данной реакции увеличивается в 16 раз?

12. Константа равновесия реакции:



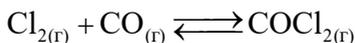
при некоторой температуре равна 0,125. Рассчитайте равновесные концентрации CO и CO<sub>2</sub>, если известно, что начальная концентрация оксида углерода(II) была равна 0,032 моль/л.

13. Вычислите константу равновесия системы:



при температуре 1000 К, если известно, что исходные концентрации кислорода и оксида серы(IV) были равны соответственно 6,89 и 0,6 моль/л, а равновесие в системе установилось при концентрации оксида серы(VI), равной 0,5 моль/л.

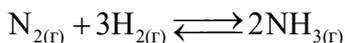
14. Вычислите константу равновесия системы:



при некоторой температуре, если известно, что исходные концентрации хлора и оксида углерода(II) были равны соответ-

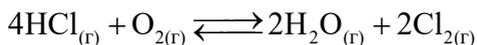
венно 0,9 и 1,2 моль/л, а равновесие в системе установилось при концентрации фосгена, равной 0,4 моль/л.

15. При некоторой температуре в системе:



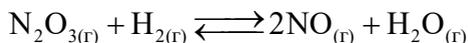
равновесие установилось при концентрациях азота, водорода и аммиака, равных соответственно 3, 9 и 4 моль/л. Вычислите начальные концентрации азота и водорода.

16. При некоторой температуре равновесие в системе:



установилось при концентрациях хлороводорода, кислорода, паров воды и хлора, равных 0,8, 1,2, 4,0 и 4,0 моль/л соответственно. Вычислите начальные концентрации хлороводорода и кислорода.

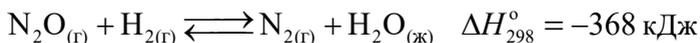
17. Используя табличные термодинамические данные, вычислите константу равновесия данной реакции при 1000 К. Изменениями  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  с температурой можно пренебречь:



18. Используя табличные термодинамические данные, вычислите константу равновесия данной реакции при 500 К. Изменениями  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  с температурой можно пренебречь:

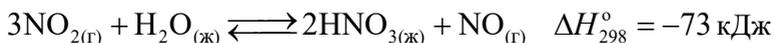


19. В каком направлении сместится химическое равновесие в системе:



при а) понижении температуры, б) уменьшении объема системы? Аргументируйте ответ.

20. В каком направлении сместится химическое равновесие в системе:



при а) повышении температуры, б) понижении общего давления в системе? Аргументируйте ответ.

## 5. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ВЫРАЖЕНИЕ СОСТАВА РАСТВОРОВ

---

### 5.1. Теоретический обзор

Известны различные способы количественного выражения состава растворов; рассмотрим наиболее часто применяемые из них.

**Массовая доля**  $\omega$ , или процентная концентрация  $C_{\%}$ , – это соотношение масс растворенного вещества  $m_{\text{в-ва}}$  и раствора  $m_{\text{р-ра}}$ , выраженное в долях или процентах соответственно:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \quad (37)$$

$$C_{\%} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% = \omega \cdot 100\% \quad (38)$$

Для бинарного раствора, состоящего из одного растворенного вещества и растворителя, можно записать:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{в-ва}} + m_{\text{р-ля}}} \quad (39)$$

где  $m_{\text{р-ля}}$  – масса растворителя.

Массовую долю растворенного вещества можно также найти, зная объем  $V$  и плотность  $\rho$  раствора:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}} \quad (40)$$

Процентная концентрация показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 г раствора. Например, в 100 г 2%-ного раствора хлорида натрия содержится 2 г соли и, следовательно, 98 г воды.

**Мольная доля**  $x_i$   $i$ -того компонента раствора представляет собой отношение количества данного вещества ( $n_i$ , моль) к суммарному количеству вещества всех компонентов раствора:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^k n_j}$$

где  $k$  – количество компонентов раствора.

Для бинарного раствора мольная доля растворенного вещества  $x_{\text{в-ва}}$  может быть определена по формуле:

$$x_{\text{в-ва}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + n_{\text{р-ля}}} \quad (41)$$

**Моляльная концентрация**, или моляльность  $C_m$  (моль/кг) – величина, показывающая, какое количество растворенного вещества приходится на 1 кг растворителя:

$$C_m = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}} \quad (42)$$

где  $M_{\text{в-ва}}$  – молярная масса вещества.

**Молярная концентрация**, или молярность  $C_M$  (моль/л) – величина, показывающая, какое количество растворенного вещества содержится в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}} \quad (43)$$

Для молярной концентрации принята также следующая система обозначений: запись «1М раствор», например, означает, что молярная концентрация данного раствора составляет 1 моль/л.

**Молярная концентрация эквивалентов**, или нормальность  $C_N$  (моль/л) – величина, показывающая, сколько моль эквивалентов  $n_{\text{Э}}$  данного вещества содержится в 1 л раствора:

$$C_N = \frac{n_{\text{Э в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} \quad (44)$$

Для молярной концентрации эквивалентов принята также следующая система обозначений: запись «1N раствор» или «1n.

раствор» означает, что молярная концентрация эквивалентов растворенного вещества в данном растворе составляет 1 моль/л.

Преобразуем уравнение (44), используя уравнения (12), (13) и (2):

$$C_N = \frac{n_{\text{Э в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{f_{\text{Э в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{f_{\text{Э в-ва}} \cdot M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{C_M}{f_{\text{Э в-ва}}} \quad (45)$$

Мы получили уравнение, связывающее нормальность и молярность.

Молярную концентрацию эквивалентов удобно использовать для нахождения объемных соотношений растворов реагентов, необходимых для осуществления заданной химической реакции. Чтобы рассчитать, в каких объемных отношениях следует смешать растворы с определенными значениями нормальностей так, чтобы растворенные вещества прореагировали между собой полностью, можно воспользоваться законом эквивалентов (19). Согласно уравнению (44), произведение молярной концентрации эквивалентов на объем раствора, показывает общее количество моль эквивалентов  $n_{\text{Э}}$  вещества, содержащегося в данном объеме раствора. Следовательно, для реакций в растворах **закон эквивалентов** может быть также выражен уравнениями:

$$C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2 \quad (46)$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{N2}}{C_{N1}} \quad (47)$$

Таким образом, равные объемы растворов одинаковой нормальности содержат равные количества моль эквивалентов растворенных веществ.

## 5.2. Примеры решения задач

### Пример 1

*Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалентов 10%-ного раствора карбоната натрия, плотность которого равна 1,102 г/мл.*

Из условия задачи следует, что мы имеем 10%-ный раствор; это означает, что в 100 г данного раствора содержится 10 г карбоната натрия. Вычислим, какой объем занимают 100 г данного раствора:

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}} = \frac{100 \text{ г}}{1,102 \text{ г/мл}} \approx 90,7 \text{ мл} = 0,0907 \text{ л}$$

Молярная масса карбоната натрия равна:

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot 23 + 1 \cdot 12 + 3 \cdot 16 = 106 \text{ г/моль}$$

Вычислим молярную концентрацию раствора на основании уравнения (43):

$$C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{10 \text{ г}}{106 \text{ г/моль} \cdot 0,0907 \text{ л}} \approx 1,04 \text{ моль/л}$$

Для вычисления молярной концентрации эквивалентов нужно знать фактор эквивалентности  $f_{\text{Э}}$  растворенного вещества; для карбоната натрия он равен:

$$f_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{N(\text{Na}) \cdot B(\text{Na})} = \frac{1}{2 \cdot 1} = \frac{1}{2}$$

Вычислим молярную концентрацию эквивалентов по уравнению (45):

$$C_N = \frac{C_M}{f_{\text{Э в-ва}}} = \frac{1,04 \text{ моль/л}}{1/2} = 2,08 \text{ моль/л}$$

## Пример 2

*Какой объем 36%-ного раствора серной кислоты плотностью 1,273 г/мл потребуется для приготовления 3 л ее 0,4М раствора?*

Определим по уравнению (43), сколько граммов серной кислоты содержится в 3 л ее 0,4М раствора:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_M \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_{\text{р-ра}} = 0,4 \text{ моль/л} \cdot 98 \text{ г/моль} \cdot 3 \text{ л} = 117,6 \text{ г}$$

Найдем, в какой массе 36%-ного раствора серной кислоты ( $m_{\text{р-ра}}$ ) содержится 117,6 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , используя выражение (37):

$$m_{\text{р-ра}} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\omega} = \frac{117,6 \text{ г}}{0,96} = 122,5 \text{ г}$$

Зная массу и плотность 36%-ного раствора серной кислоты, найдем его объем:

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}} = \frac{122,5 \text{ г}}{1,273 \text{ г/мл}} \approx 96,2 \text{ мл}$$

Следовательно, потребуется 96,2 мл 36%-ного раствора серной кислоты.

### Пример 3

*Найдите массовую долю сульфата натрия в растворе, полученном при растворении 136 г глауберовой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в 164 г воды.*

Для нахождения концентрации полученного раствора необходимо пересчитать массу глауберовой соли на массу безводного сульфата натрия.

Вычислим молярные массы безводного сульфата натрия и глауберовой соли:

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 23 + 32 + 4 \cdot 16 = 142 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 142 + 10 \cdot 18 = 322 \text{ г/моль}$$

Формула глауберовой соли показывает, что на 1 моль данного кристаллогидрата приходится 1 моль сульфата натрия. Следовательно, на 322 г кристаллогидрата приходится 142 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Будем считать, что в 136 г кристаллогидрата содержится  $x$  г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :

$$\begin{array}{l} 322 \text{ г} - 142 \text{ г} \\ 136 \text{ г} - x \text{ г} \end{array} \quad x = \frac{136 \cdot 142}{322} \approx 60,0 \text{ г}$$

Таким образом, в приготовленном растворе содержится 60 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а общая масса раствора равна:

$$m_{\text{р-ра}} = m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{O}) = 136 + 164 = 300 \text{ г}$$

Вычислим массовую долю сульфата натрия в полученном растворе по формуле (37):

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{60}{300} = 0,2$$

Таким образом, массовая доля сульфата натрия в растворе составляет 0,2 или, другими словами, процентная концентрация полученного раствора равна 20%.

#### Пример 4

*На нейтрализацию 50 мл раствора серной кислоты израсходовано 25 мл 0,4н. раствора щелочи. Определите молярную концентрацию эквивалентов раствора серной кислоты.*

На основании закона эквивалентов (46):

$$\begin{aligned} C_N(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{C_N(\text{щелочи}) \cdot V(\text{щелочи})}{V(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \\ &= \frac{0,4 \text{ моль/л} \cdot 0,025 \text{ л}}{0,050 \text{ л}} = 0,2 \text{ моль/л} \end{aligned}$$

Следовательно, был взят 0,2н. раствор серной кислоты.

#### Пример 5

*Сколько граммов 30%-ного раствора азотной кислоты следует добавить к 200 г 90%-ной азотной кислоты, чтобы получить ее 50%-ный раствор?*

Вычислим массу  $m_1$   $\text{HNO}_3$ , содержащейся в 200 г 90%-ной азотной кислоты, по уравнению (37):

$$m_1(\text{HNO}_3) = m_{\text{р-ра 1}} \cdot \omega_1(\text{HNO}_3) = 200 \text{ г} \cdot 0,9 = 180 \text{ г}$$

Обозначим через  $x$  искомую массу 30%-ного раствора  $\text{HNO}_3$ . Вычислим массу  $m_2$  азотной кислоты, содержащейся в  $x$  г ее 30%-ного раствора:

$$m_2(\text{HNO}_3) = m_{\text{р-ра 2}} \cdot \omega_2(\text{HNO}_3) = x \text{ г} \cdot 0,3 = 0,3x \text{ г}$$

При смешивании двух исходных растворов мы должны получить 50%-ный раствор азотной кислоты. Выразим его массу ( $m_{\text{р-ра}}$ ) через массы двух исходных растворов:

$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ра}1} + m_{\text{р-ра}2} = (200 + x) \text{ г}$$

Масса азотной кислоты  $m$ , которая будет содержаться в полученном растворе, составит:

$$m(\text{HNO}_3) = m_1(\text{HNO}_3) + m_2(\text{HNO}_3) = (180 + 0,3x) \text{ г}$$

Запишем выражение для массовой доли азотной кислоты  $\omega$  в полученном растворе:

$$\omega(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{(180 + 0,3x)}{(200 + x)} = 0,5$$

Решая полученное уравнение, найдем  $x$  – массу 30%-ного раствора  $\text{HNO}_3$ :

$$x = m_{\text{р-ра}2} = 400 \text{ г}$$

Подобного рода задачи можно также решать при помощи диагональных схем, или так называемого «правила креста». Для построения такой схемы в центре указывают процентную концентрацию раствора, который следует приготовить. Слева от нее указывают концентрации исходных растворов, а справа, в продолжение каждой из двух диагоналей «креста» – взятые по модулю разности концентраций нового и исходного растворов, образующих диагональ:

$$\begin{array}{r} 30 \quad \boxed{90 - 50 = 40} \\ 50 \\ 90 \quad \boxed{50 - 30 = 20} \end{array}$$

Полученная таким образом схема означает, что для приготовления 50%-ного раствора азотной кислоты требуется взять 40 г 30%-ного ее раствора и 20 г 90%-ной азотной кислоты. Следовательно, к 200 г 90%-ной азотной кислоты необходимо добавить 400 г ее 30%-ного раствора.

### Пример 6

Вычислите массу осадка, который образуется при смешивании 200 мл 0,1М раствора карбоната натрия и 100 мл 0,15М раствора хлорида кальция.

Запишем уравнение реакции в молекулярной форме:



Из стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции следует, что карбонат натрия и хлорид кальция взаимодействуют в мольных соотношениях 1:1, то есть:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{CaCl}_2)$$

Вычислим количества веществ, взятых для реакции, на основании уравнения (43):

$$\begin{aligned} n(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= C_{\text{M}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \\ &= 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,2 \text{ л} = 0,02 \text{ моль} \end{aligned}$$

$$n(\text{CaCl}_2) = C_{\text{M}}(\text{CaCl}_2) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{CaCl}_2) = 0,15 \text{ моль/л} \cdot 0,1 \text{ л} = 0,015 \text{ моль}$$

Результаты выполненных расчетов показывают, что карбонат натрия взят в избытке, и потому полностью это вещество не прореагирует:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) > n(\text{CaCl}_2)$$

Следовательно, все дальнейшие расчеты должны выполняться на основании данных, характеризующих раствор хлорида кальция. Количество образующегося карбоната кальция связано с количеством хлорида кальция следующим соотношением, основанным на стехиометрии данной реакции:

$$n(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaCl}_2) = 0,015 \text{ моль}$$

Чтобы найти массу осадка карбоната кальция, необходимо предварительно вычислить молярную массу этого соединения:

$$M(\text{CaCO}_3) = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100 \text{ г/моль}$$

Вычислим массу осадка карбоната кальция по уравнению (2):

$$m(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaCl}_2) \cdot M(\text{CaCO}_3) = 0,015 \text{ моль} \cdot 100 \text{ г/моль} = 1,5 \text{ г}$$

### 5.3. Задачи для подготовки к контрольной работе

1. Сколько граммов железного купороса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  необходимо взять для приготовления 500 г 7%-ного раствора безводной соли?

2. Сколько граммов кристаллической соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  необходимо взять для приготовления 500 мл 0,12н. раствора карбоната натрия?

3. В 180 г воды растворено 2,24 л хлороводорода в пересчете на нормальные условия. Определите мольные доли компонентов раствора.

4. В 2 л воды растворено 100 л аммиака в пересчете на нормальные условия. Определите массовую долю аммиака в полученном растворе.

5. Сколько литров хлороводорода в пересчете на нормальные условия надо растворить в 100 л воды для приготовления 40%-ной соляной кислоты?

6. В каком объеме 0,4М раствора содержится 114 г сульфата алюминия? Найдите процентную концентрацию этого раствора, приняв его плотность равной 1,129 г/мл.

7. Вычислите молярную концентрацию эквивалентов раствора сульфата натрия, полученного при смешивании 100 мл 6%-ного раствора данной соли плотностью 1,054 г/мл и 400 мл воды, считая его объем равным 500 мл.

8. К 200 г 10%-ного раствора бромоводородной кислоты добавили 400 г ее 20%-ного раствора. Определите массовую долю бромоводорода в полученном растворе.

9. К 250 мл 40%-ного раствора азотной кислоты плотностью 1,250 г/мл прибавили 300 мл воды. Определите массовую долю азотной кислоты в полученном растворе.

10. Найдите массу 30%-ного раствора гидроксида натрия, необходимого для нейтрализации 100 г 98%-ной серной кислоты.

11. В результате взаимодействия 80 мл соляной кислоты с избытком нитрата серебра(I) образовалось 0,574 г хлорида серебра(I). Определите молярную концентрацию эквивалентов соляной кислоты в ее исходном растворе.

12. Какой объем сероводорода в пересчете на нормальные условия потребуется для полного осаждения меди в виде сульфида из 200 мл 0,2н. раствора сульфата меди(II)?

13. Какой объем 1М раствора сульфида калия потребуется для полного осаждения сульфида свинца(II) из 125 мл 0,2М раствора нитрата свинца(II)?

14. Какой объем 0,05М раствора ортофосфорной кислоты потребуется для полной нейтрализации 100 мл 0,1М раствора гидроксида бария?

15. Сколько граммов гидроксида никеля(II) можно осадить из 125 мл 0,5М раствора хлорида никеля(II) при добавлении избытка щелочи?

16. Сколько граммов и какого вещества останется в избытке, если к 75 мл 0,3н. раствора серной кислоты прибавить 125 мл 0,2н. раствора гидроксида калия?

17. Найдите массу осадка, который образуется при добавлении к 50 мл 0,1н. раствора ортофосфата натрия 75 мл 0,1н. раствора бромида кальция.

18. К 100 мл 10%-ного раствора гидроксида калия плотностью 1,092 г/мл прибавили 50 мл 10%-ной соляной кислоты плотностью 1,045 г/мл. Определите массу вещества, оставшегося в избытке.

19. Найдите массу осадка, который образуется при добавлении к 100 мл 0,1н. раствора нитрата бария 200 мл 0,1М раствора сульфата калия.

20. Найдите массу осадка, который образуется при смешивании 180 г 5%-ного раствора сульфата меди(II) и 120 г 10%-ного раствора хлорида бария.

## 6. РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

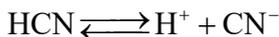
---

### 6.1. Теоретический обзор

**Электролитами** называют вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток. В растворах под действием полярных молекул растворителя электролиты самопроизвольно распадаются на ионы; этот процесс называется **электролитической диссоциацией**. Так как суммы положительных и отрицательных зарядов образующихся при этом ионов равны, раствор электролита в целом электронейтрален.

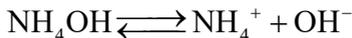
К электролитам относятся кислоты, основания и соли, то есть вещества, образованные ионными или ковалентными сильнополярными связями.

**Кислоты**, с точки зрения теории электролитической диссоциации, представляют собой сложные соединения, образующие при диссоциации в водном растворе из положительных ионов только ионы водорода  $H^+$ :



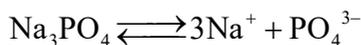
По способности к диссоциации в водном растворе кислоты подразделяют на сильные:  $HI$ ,  $HBr$ ,  $HCl$ ,  $HSCN$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2S_2O_3$ ,  $H_2SeO_4$ ,  $H_2CrO_4$ ,  $H_2Cr_2O_7$ ,  $HClO_4$ ,  $HClO_3$ ,  $HBrO_3$ ,  $HIO_3$ ,  $HMnO_4$  и некоторые другие, – и слабые, например:  $H_2SO_3$ ,  $HNO_2$ ,  $H_2CO_3$ ,  $HCN$ ,  $H_2S$ .

**Основаниями**, согласно теории электролитической диссоциации, являются сложные соединения, образующие при диссоциации в водном растворе из отрицательных ионов только гидроксид-ионы  $OH^-$ :



По способности к диссоциации основания подразделяют на сильные:  $LiOH$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $RbOH$ ,  $CsOH$ ,  $FrOH$ ,  $TiOH$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Sr(OH)_2$ ,  $Ba(OH)_2$ ,  $Ra(OH)_2$  – и слабые, например,  $NH_4OH$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $Cu(OH)_2$ .

**Соли**, с точки зрения теории электролитической диссоциации, – сложные соединения, образующие при диссоциации в водном растворе катионы металлов/ионы аммония и анионы кислотных остатков. Большинство солей в водных растворах диссоциирует практически нацело:



Исключения составляют некоторые соли ртути:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ .

Количественной характеристикой электролитической диссоциации служит **степень диссоциации**  $\alpha$ , равная отношению числа молекул  $N_{\text{дисс.}}$ , распавшихся на ионы, к общему числу молекул  $N$  электролита, введенных в раствор; она измеряется в долях единицы или в процентах:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс.}}}{N} (\times 100\%) \quad (48)$$

На практике удобнее использовать иное, равнозначное уравнение:

$$\alpha = \frac{C_{\text{М дисс.}}}{C_{\text{М}}} (\times 100\%) \quad (49)$$

где  $C_{\text{М дисс.}}$  – молярная концентрация растворенного вещества, подвергшегося электролитической диссоциации,  $C_{\text{М}}$  – общая молярная концентрация растворенного вещества.

Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, концентрации раствора и температуры. По величине степени диссоциации электролиты подразделяют на слабые ( $\alpha < 3\%$ ), средней силы ( $3\% \leq \alpha \leq 30\%$ ) и сильные ( $\alpha > 30\%$ ), при этом все указанные значения  $\alpha$  относятся к 0,1н. растворам.

В растворах электролитов реакции протекают между ионами и называются поэтому **ионообменными реакциями**. Для отображения сущности реакций в растворах электролитов используют ионно-молекулярные уравнения, которые демонстрируют, какие именно частицы участвуют в том или ином химическом превращении. Для простоты такие уравнения часто назы-

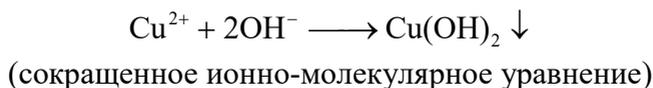
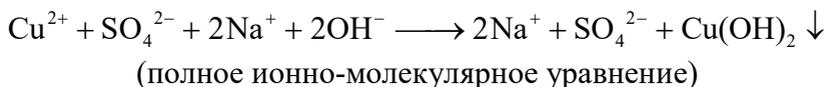
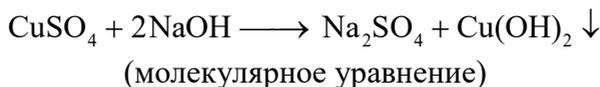
вают ионными. При составлении ионно-молекулярных уравнений сильные хорошо растворимые в воде электролиты записывают в виде отдельных составляющих их ионов, а малодиссоциирующие вещества: слабые электролиты, сложные ионы, в том числе комплексные, а также малорастворимые соединения и газы, – в молекулярной форме.

Согласно принципу Ле Шателье-Брауна химические реакции могут протекать практически необратимо при удалении из реакционной смеси одного или нескольких продуктов реакции, иначе говоря, в направлении связывания ионов. Существует три формы связывания ионов:

- образование малорастворимых соединений;
- образование летучих соединений;
- образование малодиссоциированных соединений.

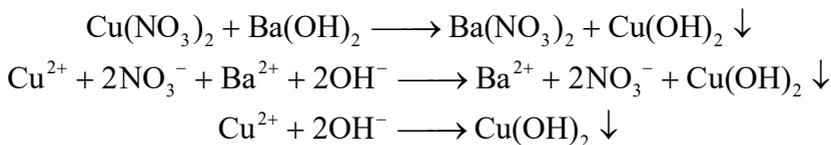
Рассмотрим ряд соответствующих примеров.

**Образование малорастворимых соединений.** В этом случае, чем менее растворимо при данных условиях образовавшееся соединение, тем в большей степени равновесие смещается в направлении его образования. Например:

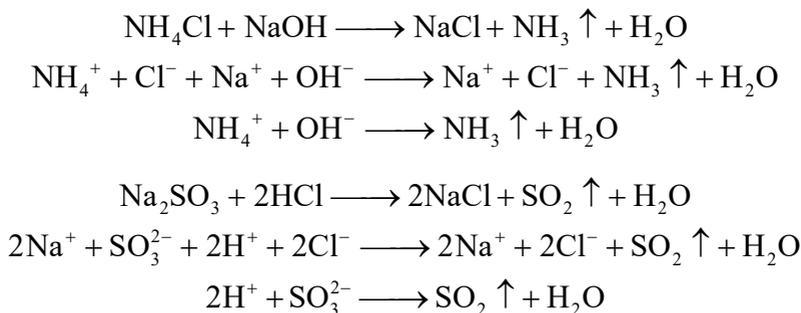


На основании сокращенного ионно-молекулярного уравнения можно сделать вывод, что данная реакция сводится к связыванию ионов меди гидроксид-ионами с образованием малорастворимого соединения – гидроксида меди(II). При этом не имеет принципиального значения, растворы каких именно сильных хорошо растворимых электролитов содержали первоначально эти ионы. Например, взаимодействие между нитратом

меди(II) и гидроксидом бария сводится к тому же самому процессу:

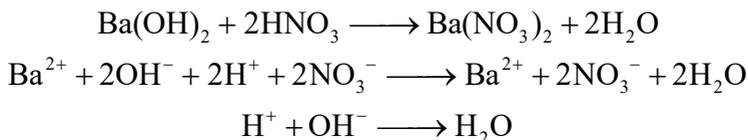


**Образование летучих соединений.** В тех случаях, когда образующиеся соединения представляют собой газы, в частности,  $\text{H}_2\text{S}$ , или неустойчивые соединения, разлагающиеся с образованием газообразных продуктов, например,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , реакции протекают необратимо при условии удаления образующихся газов из сферы реакции:

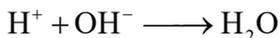


**Образование малодиссоциированных соединений:** воды, слабых кислот и оснований, комплексных ионов. При этом, чем менее диссоциирован при данных условиях образовавшийся электролит, тем в большей степени равновесие смещается в направлении его образования.

Так, реакции нейтрализации, приводящие к образованию очень слабого электролита – воды, протекают необратимо только в случае нейтрализации сильных кислот сильными основаниями, например:



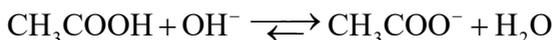
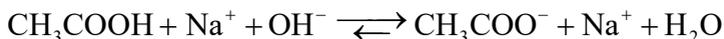
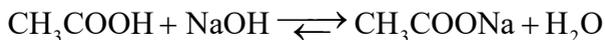
Необратимость таких реакций обусловлена тем, что в подобных системах единственным малодиссоциированным соединением является вода. Уравнения реакций в этом случае сводятся к единой сокращенной ионно-молекулярной форме:



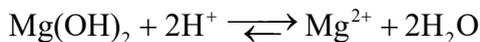
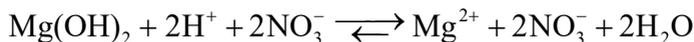
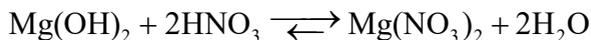
При этом если количества взаимодействующих кислоты и основания строго эквивалентны, среда раствора становится нейтральной.

В случаях нейтрализации

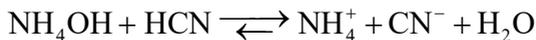
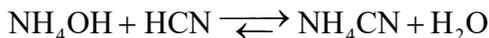
- слабой кислоты сильным основанием:



- слабого основания сильной кислотой:



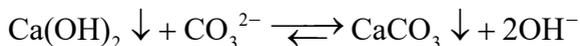
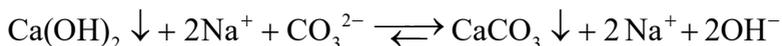
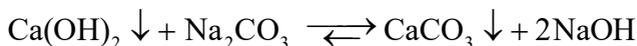
- слабой кислоты слабым основанием:



равновесия также в значительной степени смещены вправо, в сторону образования воды, но не полностью, так как в таких системах вода является не единственным малодиссоциирующим веществом.

В тех случаях, когда малорастворимые или малодиссоциированные соединения имеются как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, равновесие смещается в сторону об-

разования наименее растворимых или наименее диссоциированных соединений:

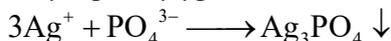


В приведенном примере равновесие смещено в направлении образования карбоната кальция, так как его растворимость значительно меньше растворимости гидроксида кальция (14 мг/л и 165 мг/л соответственно).

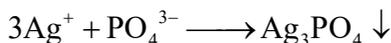
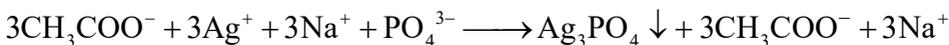
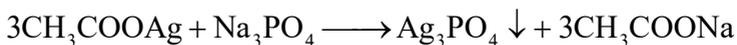
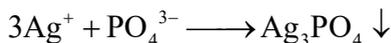
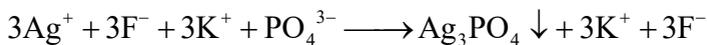
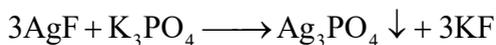
## 6.2. Примеры решения задач

### Пример 1

*Напишите два разных молекулярных уравнения к сокращенному ионно-молекулярному уравнению:*



Из сокращенного ионно-молекулярного уравнения видно, что данная реакция сводится к связыванию ионов серебра ортофосфат-ионами, приводящему к образованию малорастворимого соединения – ортофосфата серебра, при этом не имеет значения, из каких хорошо растворимых сильных электролитов образуются эти ионы в растворе. Теоретически, источником ортофосфат-ионов в растворе могли бы служить ортофосфорная кислота и ее соли – ортофосфаты. Но поскольку ортофосфорная кислота – электролит средней силы, в данном случае она не подходит, так как количество ортофосфат-ионов, образующихся в результате ее диссоциации, будет незначительным. Источником ионов серебра в растворе могут служить только его соли. Выберем, следовательно, для каждой из реакций по две хорошо растворимые соли, в состав одной из которых входят ионы серебра, а в состав другой – ортофосфат-ионы, воспользовавшись таблицей растворимости, например:



## Пример 2

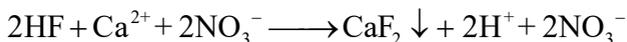
*Запишите в молекулярной, полной и сокращенной ионно-молекулярной формах уравнение реакции между нитратом кальция и фтороводородной кислотой.*

Запишем молекулярное уравнение данной реакции:

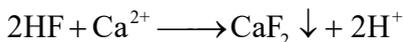


Чтобы записать ионно-молекулярное уравнение, следует оценить силу каждого электролита и его растворимость в воде. Так, фтороводородная кислота – электролит средней силы, это означает, что при растворении в воде она лишь в незначительной степени распадается на ионы, поэтому мы запишем ее в молекулярном виде. Нитрат кальция, как и подавляющее большинство солей, – сильный электролит, при этом хорошо растворимый в воде. Следовательно, в водном растворе это вещество находится преимущественно в диссоциированном состоянии, поэтому мы запишем нитрат кальция в виде суммы составляющих его ионов. Фторид кальция – соль, сильный электролит, однако отличается плохой растворимостью в воде. Это означает, что та незначительная часть его, которая переходит в раствор, активно диссоциирует, однако основное количество данного вещества будет пребывать в твердой фазе, в связи с чем содержание в водном растворе составляющих его ионов будет крайне низким. Поэтому мы запишем фторид кальция в молекулярном виде. Азотная кислота – сильная. к тому же хорошо растворима в во-

де, поэтому ее мы запишем в диссоциированном виде. Итак, запишем ионно-молекулярное уравнение:



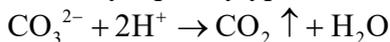
Из записанного нами уравнения следует, что нитрат-ионы в ходе данной реакции остаются в растворе в неизменном состоянии, поэтому при составлении сокращенного ионно-молекулярного уравнения их следует исключить:



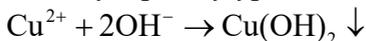
В рассматриваемой реакции малодиссоциированные соединения присутствуют в обеих частях уравнения, однако, в связи с тем, что фторид-ионы в фториде кальция связаны более прочно, чем в фтороводородной кислоте, равновесие данной реакции существенно смещено вправо.

### 6.3. Задачи для подготовки к контрольной работе

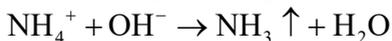
1. Напишите два разных молекулярных уравнения к сокращенному ионно-молекулярному уравнению:



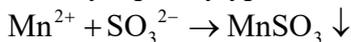
2. Напишите два разных молекулярных уравнения к сокращенному ионно-молекулярному уравнению:



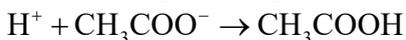
3. Напишите два разных молекулярных уравнения к сокращенному ионно-молекулярному уравнению:



4. Напишите два разных молекулярных уравнения к сокращенному ионно-молекулярному уравнению:



5. Напишите два разных молекулярных уравнения к сокращенному ионно-молекулярному уравнению:



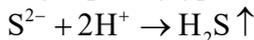
6. Напишите два разных молекулярных уравнения к сокращенному ионно-молекулярному уравнению:



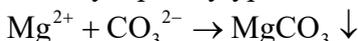
7. Напишите два разных молекулярных уравнения к сокращенному ионно-молекулярному уравнению:



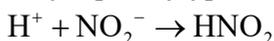
8. Напишите два разных молекулярных уравнения к сокращенному ионно-молекулярному уравнению:



9. Напишите два разных молекулярных уравнения к сокращенному ионно-молекулярному уравнению:



10. Напишите два разных молекулярных уравнения к сокращенному ионно-молекулярному уравнению:



11. Запишите в молекулярной, полной и сокращенной ионно-молекулярной формах уравнение реакции между гидроксидом никеля(II) и серной кислотой.

12. Запишите в молекулярной, полной и сокращенной ионно-молекулярной формах уравнение реакции между нитратом кобальта(II) и гидроксидом калия.

13. Запишите в молекулярной, полной и сокращенной ионно-молекулярной формах уравнение реакции между силикатом натрия и азотной кислотой.

14. Запишите в молекулярной, полной и сокращенной ионно-молекулярной формах уравнение реакции между оксидом магния и серной кислотой.

15. Запишите в молекулярной, полной и сокращенной ионно-молекулярной формах уравнение реакции между сульфатом железа(II) и сульфидом натрия.

16. Запишите в молекулярной, полной и сокращенной ионно-молекулярной формах уравнение реакции между гидроксидом хрома(III) и гидроксидом натрия.

17. Запишите в молекулярной, полной и сокращенной ионно-молекулярной формах уравнение реакции между хлоридом аммония и гидроксидом лития.

18. Запишите в молекулярной, полной и сокращенной ионно-молекулярной формах уравнение реакции между хлоридом меди(II) и ортофосфатом калия.

19. Запишите в молекулярной, полной и сокращенной ионно-молекулярной формах уравнение реакции между гидроксидом алюминия и гидроксидом бария.

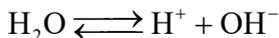
20. Запишите в молекулярной, полной и сокращенной ионно-молекулярной формах уравнение реакции между роданидом скандия и серной кислотой.

## 7. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

---

### 7.1. Теоретический обзор

Вода представляет собой очень слабый электролит и лишь в крайне незначительной степени диссоциирует на ионы:



Произведение равновесных концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  называют **ионным произведением воды**  $K_w$ . При стандартных условиях ионное произведение воды равно  $10^{-14}$ :

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (50)$$

Соотношение концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  определяет одну из важнейших характеристик раствора – его кислотность; чаще всего раствор характеризуют концентрацией ионов водорода, при этом для удобства используют не собственно концентрацию, а **водородный показатель**  $p\text{H}$  – десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода в растворе, взятый с обратным знаком:

$$p\text{H} = -\lg [\text{H}^+] \quad (51)$$

Аналогичным образом вводится гидроксильный показатель  $p\text{OH}$ :

$$p\text{OH} = -\lg [\text{OH}^-] \quad (52)$$

Логарифмируя выражение (50), получим:

$$p\text{H} + p\text{OH} = 14 \quad (53)$$

Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы, называют нейтральными:

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

для них

$$p\text{H} = p\text{OH} = 7$$

В кислой среде концентрация ионов водорода выше концентрации гидроксид-ионов:

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-],$$

то есть

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

$$p\text{H} < 7$$

Напротив, в щелочной среде концентрация гидроксид-ионов выше концентрации ионов водорода:

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-],$$

а следовательно

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

$$p\text{H} > 7$$

Кислотность растворов определяют с помощью кислотно-основных индикаторов или, с большей точностью, потенциометрическим методом при помощи специальных приборов – рН-метров.

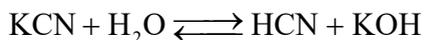
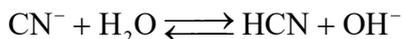
При растворении некоторых солей в воде наряду с их электролитической диссоциацией протекают реакции взаимодействия ионов соли с водой, которые называются **гидролизом** солей. Гидролиз приводит к образованию в растворе слабого электролита, что вызывает смещение равновесия электролитической диссоциации воды и, вследствие этого, изменение рН раствора. По поведению в водных растворах соли можно разделить на четыре типа.

**Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой**, гидролизу не подвергаются, так как ионы таких солей не образуют с ионами воды слабых электролитов, то есть не происходит связывания ионов. Единственным слабым электролитом в таких системах является вода, и обратная гидролизу реакция нейтрализации практически необратима:

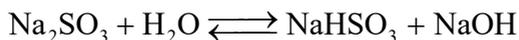
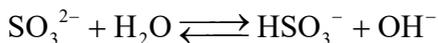


В этом случае равновесие диссоциации воды не нарушается, и водные растворы таких солей имеют нейтральную реакцию ( $p\text{H} = 7$ ).

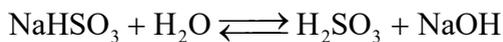
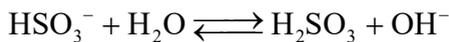
**Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой**, подвергаются гидролизу по аниону. При этом происходит связывание ионов  $H^+$  воды анионами соли с образованием слабой кислоты или кислого аниона и высвобождение ионов  $OH^-$ , поэтому водные растворы таких солей имеют щелочную реакцию среды ( $pH > 7$ ). Рассмотрим этот случай гидролиза на примере цианида калия KCN – соли сильного основания KOH и слабой кислоты HCN. Запишем последовательно сокращенное ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза данной соли:



В случае многозарядных анионов гидролиз протекает ступенчато; рассмотрим такой случай на примере сульфита натрия  $Na_2SO_3$  – соли, образованной сильным основанием NaOH и слабой двухосновной кислотой  $H_2SO_3$ . Продуктом первой ступени гидролиза является кислый анион – гидросульфит:



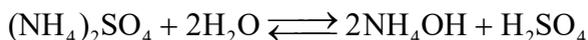
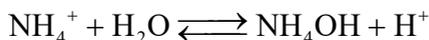
Образующийся кислый анион  $HSO_3^-$  может далее подвергаться гидролизу с образованием соответствующей слабой кислоты; этот процесс называют второй ступенью гидролиза:



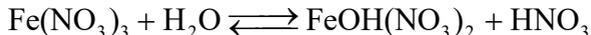
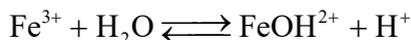
Гидролиз по второй ступени протекает в незначительной степени. Накопление ионов  $OH^-$ , образующихся при гидролизе соли по первой ступени, в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна, приводит к подавлению процесса.

**Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой**, подвергаются гидролизу по катиону. В результате про-

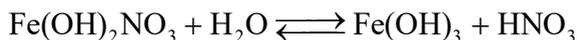
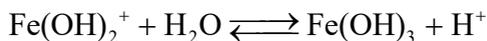
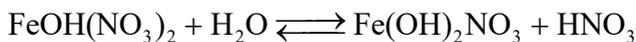
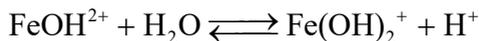
исходит связывание гидроксид-ионов воды катионами соли с образованием слабого основания или основного катиона и высвобождение ионов  $H^+$ , поэтому водные растворы таких солей имеют кислую реакцию среды ( $pH < 7$ ). Рассмотрим этот случай гидролиза на примере сульфата аммония  $(NH_4)_2SO_4$  – соли слабого основания  $NH_4OH$  и сильной кислоты  $H_2SO_4$ :



В случае многозарядных катионов процесс протекает ступенчато, причем наиболее полно протекает первая ступень гидролиза. Рассмотрим этот случай на примере нитрата железа(III)  $Fe(NO_3)_3$  – соли, образованной слабым трехкислотным основанием  $Fe(OH)_3$  и сильной кислотой  $HNO_3$ . Продуктом первой ступени гидролиза является основной катион – гидроксожелезо(III):

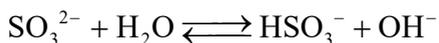
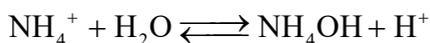


Последующие ступени гидролиза в таком случае представляют собой взаимодействие с водой образовавшихся основных солей или, более точно, образовавшихся гидроксокатионов. Так, уравнения гидролиза нитрата железа(III) последовательно по второй и третьей ступеням будут иметь вид:

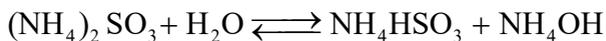


Протеканию гидролиза по второй ступени и далее препятствуют ионы  $H^+$ , высвобождающиеся в результате гидролиза соли по первой ступени.

**Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой**, подвергаются гидролизу как по катиону, так и по аниону. Соли этого типа в большей степени подвержены гидролизу, так как их ионы связывают и катионы водорода, и анионы гидроксогрупп. Так, в случае сульфита аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  в гидролитическое взаимодействие с водой вступают катионы  $\text{NH}_4^+$  и анионы  $\text{SO}_3^{2-}$ :



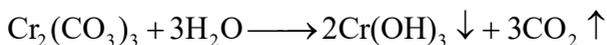
Итоговое молекулярное уравнение в этом случае будет иметь вид:



Реакция среды в таких случаях зависит от относительной силы образующих соль кислоты и основания. Если константа диссоциации кислоты больше константы диссоциации основания, реакция среды будет слабокислой. В противном случае реакция среды будет слабощелочной.

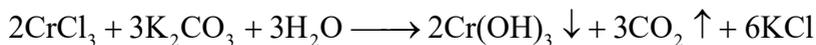
Рассмотренные выше процессы носят обратимый характер, при этом равновесие гидролиза, как правило, смещено влево, так как вода является более слабым электролитом, чем подавляющее большинство кислот и оснований.

Однако некоторые соли подвергаются **необратимому гидролизу** в водных растворах. Необратимый характер гидролиза обуславливается удалением продуктов из сферы реакции в виде газа или осадка. Необратимый гидролиз характерен для ряда солей, образованных слабыми летучими или неустойчивыми кислотами и слабыми малорастворимыми основаниями; такие соли не могут существовать в водных растворах и полностью разлагаются водой:

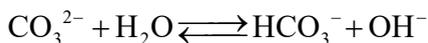
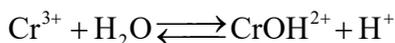


Необратимый гидролиз является причиной того, что неко-

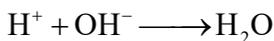
торые соли нельзя получить посредством реакций обмена в водном растворе. Например, при смешивании водных растворов хлорида хрома(III) и карбоната калия вместо теоретически ожидаемого карбоната хрома(III) наблюдается выпадение осадка гидроксида хрома(III) и выделение углекислого газа:



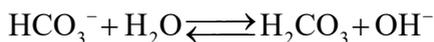
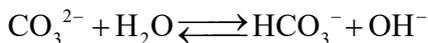
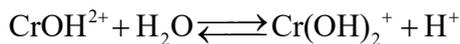
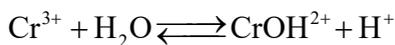
В случаях, подобных данному, говорят о взаимном усилении гидролиза. Хлорид хрома(III) – соль, гидролизующаяся по катиону, карбонат калия – соль, гидролизующаяся по аниону. В водных растворах  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  имеют место равновесия:



При смешивании водных растворов этих солей образующиеся в результате их гидролиза ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  связываются с образованием молекул воды – очень слабого электролита:



и равновесие, в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна, смещается в сторону усиления гидролиза. В результате гидролиз катиона  $\text{Cr}^{3+}$  и аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  протекает до конца, по трем и двум ступеням соответственно:



Или суммарно по катиону и аниону:

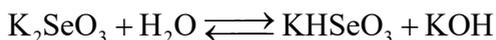
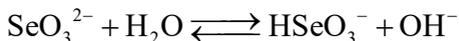


## 7.2. Примеры решения задач

### Пример 1

*Напишите уравнение реакции гидролиза селенита калия в сокращенной ионно-молекулярной и молекулярной формах и укажите реакцию среды водного раствора данной соли.*

Селенит калия  $K_2SeO_3$  – соль сильного основания KOH и слабой кислоты  $H_2SeO_3$ ; такие соли подвергаются гидролизу по аниону. Так как кислотный остаток двухзарядный, гидролиз в данном случае протекает ступенчато, однако поскольку в обычных условиях гидролиз протекает в основном только по первой ступени, ограничимся уравнением гидролиза данной соли по первой ступени:

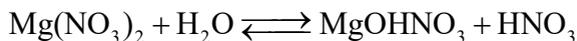
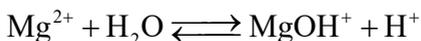


Данная реакция сопровождается высвобождением ионов  $OH^-$ , поэтому водный раствор селенита калия имеет щелочную реакцию среды ( $pH > 7$ ).

### Пример 2

*Напишите уравнение реакции гидролиза нитрата магния в сокращенной ионно-молекулярной и молекулярной формах и укажите реакцию среды водного раствора данной соли.*

Селенит калия  $Mg(NO_3)_2$  – соль слабого основания  $Mg(OH)_2$  и сильной кислоты  $HNO_3$ ; соли такого типа подвергаются гидролизу по катиону. Так как катион магния двухзарядный, гидролиз в данном случае протекает ступенчато, однако поскольку в обычных условиях гидролиз протекает в основном только по первой ступени, ограничимся уравнением гидролиза данной соли по первой ступени:



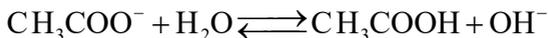
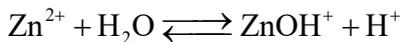
Данная реакция сопровождается высвобождением ионов  $\text{H}^+$ , поэтому водный раствор нитрата магния имеет кислую реакцию среды ( $\text{pH} < 7$ ).

### Пример 3

*Какая из солей – хлорид бария или ацетат цинка – подвергается гидролизу в водном растворе? Напишите уравнение возможной реакции в сокращенной ионно-молекулярной и молекулярной формах.*

Хлорид бария  $\text{BaCl}_2$  – соль сильного основания  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и сильной кислоты  $\text{HCl}$ ; соли такого типа гидролизу не подвергаются.

Ацетат цинка  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$  – соль слабого основания  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и слабой кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; такие соли подвергаются гидролизу по катиону и по аниону. Запишем в сокращенной ионно-молекулярной форме уравнения гидролиза по катиону цинка по первой ступени и по ацетат-иону:



Суммарное молекулярное уравнение данной реакции будет иметь вид:



### Пример 4

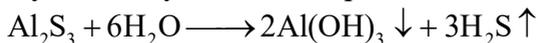
*Составьте в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнение реакции, которая будет протекать при сливании водных растворов нитрата алюминия и сульфида натрия.*

Запишем соответствующую условию задачи реакцию ионного обмена:

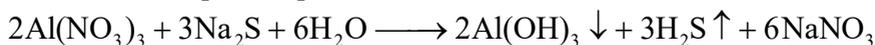


Записанный нами в качестве гипотетического продукта реакции сульфид алюминия представляет собой соль слабой лету-

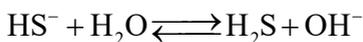
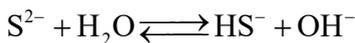
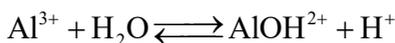
чей сероводородной кислоты и слабого малорастворимого основания – гидроксида алюминия; нередко такие соли не могут существовать в водных растворах. Они подвергаются необратимому гидролизу и потому полностью разлагаются водой:



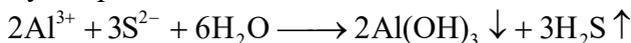
По этой причине сульфид алюминия нельзя получить посредством реакций обмена в водном растворе. Так, в рассматриваемом примере вместо образования ожидаемого сульфида алюминия наблюдается выпадение осадка гидроксида алюминия и выделение сероводорода:



То есть гидролиз по катиону алюминия протекает сразу по трем, а гидролиз по сульфид-иону – по двум ступеням:



Или суммарно:



### 7.3. Задачи для подготовки к контрольной работе

1. Какие из данных солей подвергаются гидролизу в водном растворе: а) бромид аммония, б) хлорид бария, в) оксалат натрия? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах и укажите реакцию среды водных растворов этих солей.

2. Какие из данных солей подвергаются гидролизу в водном растворе: а) нитрат железа(III), б) иодид бария, в) сульфит

таллия(I)? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах и укажите реакцию среды водных растворов этих солей.

3. Какие из данных солей подвергаются гидролизу в водном растворе: а) сульфат висмута(III), б) перманганат лития, в) фторид хрома(III)? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах и укажите реакцию среды водных растворов этих солей.

4. Какие из данных солей подвергаются гидролизу в водном растворе: а) сульфат аммония, б) цианид кадмия, в) бромат натрия? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах и укажите реакцию среды водных растворов этих солей.

5. Какие из данных солей подвергаются гидролизу в водном растворе: а) сульфат лития, б) хлорид никеля(II), в) ортоарсенат цезия? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах и укажите реакцию среды водных растворов этих солей.

6. Какие из данных солей подвергаются гидролизу в водном растворе: а) силикат цезия, б) перхлорат аммония, в) вольфрамат калия? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах и укажите реакцию среды водных растворов этих солей.

7. Какие из данных солей подвергаются гидролизу в водном растворе: а) селенат лития, б) нитрит калия, в) роданид кадмия? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах и укажите реакцию среды водных растворов этих солей.

8. Какие из данных солей подвергаются гидролизу в водном растворе: а) бромид сурьмы(III), б) ортофосфат рубидия, в) иодид натрия? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах и укажите реакцию среды водных растворов этих солей.

9. Какие из данных солей подвергаются гидролизу в водном растворе: а) цианид калия, б) фторид марганца(II), в) иодат цезия? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах и укажите реакцию среды водных растворов этих солей.

10. Какие из данных солей подвергаются гидролизу в водном растворе: а) сульфат цинка, б) нитрит кобальта(II), в) хлорат цезия? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах и укажите реакцию среды водных растворов этих солей.

11. Какие из данных солей подвергаются гидролизу в водном растворе: а) перхлорат золота(III), б) фторид калия, в) нитрат хрома(III)? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах и укажите реакцию среды водных растворов этих солей.

12. Какие из данных солей подвергаются гидролизу в водном растворе: а) роданид бария, б) ортоарсенат аммония, в) сульфит лития? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах и укажите реакцию среды водных растворов этих солей.

13. Какие из данных солей подвергаются гидролизу в водном растворе: а) селенит таллия(I), б) иодид алюминия, в) карбонат рубидия? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах и укажите реакцию среды водных растворов этих солей.

14. Какие из данных солей подвергаются гидролизу в водном растворе: а) нитрат железа(II), б) теллурид калия, в) хромат рубидия? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах и укажите реакцию среды водных растворов этих солей.

15. Какие из данных солей подвергаются гидролизу в водном растворе: а) ацетат бария, б) роданид хрома(III), в) фторид цезия? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионно-

молекулярной и молекулярной формах и укажите реакцию среды водных растворов этих солей.

16. Какие из данных солей подвергаются гидролизу в водном растворе: а) сульфат иттрия(III), б) хлорит золота(III), в) перхлорат стронция? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах и укажите реакцию среды водных растворов этих солей.

17. Составьте в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнение реакции, которая будет протекать при сливании водных растворов сульфата железа(II) и силиката натрия.

18. Составьте в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнение реакции, которая будет протекать при сливании водных растворов нитрата хрома(III) и сульфита лития.

19. Составьте в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнение реакции, которая будет протекать при сливании водных растворов сульфата олова(II) и нитрита лития.

20. Составьте в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнение реакции, которая будет протекать при сливании водных растворов фторида бериллия и сульфида аммония.

## 8. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

---

### 8.1. Теоретический обзор

Коллигативные свойства – это свойства растворов, зависящие при данных условиях только от числа частиц растворенного вещества и не зависящие от его химической природы. К коллигативным свойствам растворов относятся:

- диффузия;
- осмос;
- понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором по сравнению с чистым растворителем;
- повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации растворов по сравнению с чистым растворителем.

Уравнения, количественно описывающие коллигативные свойства растворов, были выведены из условия, что частицы в растворе не взаимодействуют между собой, то есть для идеальных растворов. Тем не менее, эти уравнения при малых значениях концентраций растворенных веществ достаточно точно описывают коллигативные свойства большинства реальных растворов неэлектролитов.

В растворе частицы растворенного вещества и растворителя равномерно распределяются по всему объему. При смешивании двух растворов с разными концентрациями происходит самопроизвольный процесс выравнивания концентраций во всем объеме раствора, называемый диффузией. Если между двумя такими растворами поместить полупроницаемую мембрану, пропускающую только молекулы растворителя, то через нее пойдет односторонняя диффузия молекул растворителя в направлении из чистого растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный; это явление называется **осмосом**. Осмос приближает систему к равновесию в результате выравнивания концентраций по обе стороны полупроницаемой мембраны.

Количественной характеристикой осмоса является осмотическое давление – давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы привести его в равновесие с чистым растворителем, отделенным от него полупроницаемой мембраной. Иначе говоря, осмотическое давление – это давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился. Для идеальных растворов осмотическое давление можно вычислить по **закону Вант-Гоффа**:

$$p_{\text{осм}} = C_{\text{м}}RT \quad (54)$$

где  $p_{\text{осм}}$  – осмотическое давление, кПа,  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К),  $T$  – температура, К.

Растворы, характеризующиеся равными величинами осмотического давления, называются изотоническими.

Пар, находящийся в динамическом равновесии с жидкостью или твердым телом того же состава, называется насыщенным паром. При заданной температуре давление насыщенного пара над жидкостью  $p^{\circ}$  есть величина постоянная. При растворении в жидкости какого-либо вещества давление насыщенного пара растворителя понижается до величины  $p$ , так как теперь поверхность раствора частично занята молекулами растворенного вещества, вследствие чего уменьшается поверхностная концентрация молекул самого растворителя, а потому – и скорость его испарения. Разность:

$$\Delta p = p^{\circ} - p \quad (55)$$

называют абсолютным понижением давления насыщенного пара растворителя над раствором. Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором будет тем значительнее, чем большее количество вещества в нем растворено, или, другими словами, чем меньше мольная доля растворителя в растворе.

Давление насыщенного пара растворителя над раствором  $p$  может быть выражено через мольную долю растворителя  $x_{\text{р-ля}}$ :

$$p = p^{\circ}x_{\text{р-ля}} \quad (56)$$

Так как для двухкомпонентных растворов верно равенство

$$x_{\text{р-ля}} + x_{\text{в-ва}} = 1$$

где  $x_{\text{в-ва}}$  – мольная доля растворенного вещества, применительно к двухкомпонентным растворам уравнение (56) может быть преобразовано к виду:

$$p = p^{\circ}(1 - x_{\text{в-ва}}) = p^{\circ} - p^{\circ}x_{\text{в-ва}}$$

Отсюда:

$$\Delta p = p^{\circ} - p = p^{\circ}x_{\text{в-ва}} \quad (57)$$

Отношение  $\Delta p/p^{\circ}$  называют относительным понижением давления насыщенного пара растворителя над раствором; оно равно мольной доле растворенного вещества:

$$\frac{\Delta p}{p^{\circ}} = x_{\text{в-ва}} \quad (58)$$

Уравнение (58) является математическим выражением **закона Рауля**: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе.

Вследствие понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором изменяются температуры кипения и замерзания растворов: они закипают при более высокой температуре, а замерзают при более низкой температуре, чем чистые растворители.

Повышение температуры кипения  $\Delta T_{\text{кип}}$  раствора нелетучего вещества и понижение температуры кристаллизации  $\Delta T_{\text{крист}}$  раствора по сравнению с чистым растворителем прямо пропорциональны мольной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = EC_m \quad (59)$$

$$\Delta T_{\text{крист}} = KC_m \quad (60)$$

где  $E$  – эбуллиоскопическая постоянная растворителя,  $K$  – криоскопическая постоянная растворителя. Уравнения (59) и (60) представляют собой математические выражения **следствий из закона Рауля**.

Эбуллиоскопическая и криоскопическая постоянные индивидуальны для каждого растворителя, зависят только от природы растворителя и не зависят от природы растворенного вещества. Величины  $E$  и  $K$  для различных растворителей можно найти в справочной литературе; для воды они равны  $0,52 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{кг/моль}$  и  $1,86 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{кг/моль}$  соответственно.

Вычислить температуры начала кипения и кристаллизации растворов исходя из температур кипения и кристаллизации чистых растворителей можно по уравнениям:

$$T_{\text{кип(р-ра)}} = T_{\text{кип(р-ля)}} + \Delta T_{\text{кип}} \quad (61)$$

$$T_{\text{крист(р-ра)}} = T_{\text{крист(р-ля)}} - \Delta T_{\text{крист}} \quad (62)$$

В отличие от процессов кипения и замерзания чистых веществ, которые происходят при строго определенных температурах, температура кипения раствора во времени повышается, а температура замерзания – понижается. Это происходит вследствие постепенного удаления растворителя при кипении и замерзании раствора, что приводит к повышению концентрации растворенного вещества.

Диссоциация электролита приводит к тому, что общее число частиц растворенного вещества в растворе возрастает по сравнению с раствором неэлектролита той же концентрации. Поэтому коллигативные свойства – свойства, зависящие от общего числа находящихся в растворе частиц растворенного вещества, проявляются в растворах электролитов в большей степени, чем в равных им по концентрации растворах неэлектролитов. Число, показывающее, во сколько раз в результате электролитической диссоциации возрастает общее число частиц электролита в растворе по сравнению с исходным числом его молекул, называется **изотоническим коэффициентом  $i$** . Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации электролита уравнением:

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1} \quad (63)$$

где  $k$  – суммарное число ионов, на которые распадается при диссоциации молекула электролита.

Следует иметь в виду, что в случае сильных электролитов найденное таким способом значение  $\alpha$  выражает «кажущуюся» степень диссоциации. Отличие кажущейся степени диссоциации от истинной связано с проявлением межионных взаимодействий в растворе электролита, в результате чего ионы оказываются не вполне свободными в своем движении, и все свойства электролита проявляются слабее, чем следовало бы ожидать при полной диссоциации электролита на не взаимодействующие между собой ионы.

Изотонический коэффициент должен учитываться при расчете величин, характеризующих коллигативные свойства растворов электролитов. Так, уравнения (54), (59) и (60) применительно к растворам электролитов будут иметь вид:

$$p_{\text{осм}} = iC_M RT \quad (64)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = iEC_m \quad (65)$$

$$\Delta T_{\text{крист}} = iKC_m \quad (66)$$

Закон Рауля (58) для растворов электролитов примет вид:

$$\frac{\Delta p}{p^\circ} = \frac{i \cdot n_2}{n_1 + i \cdot n_2} \quad (67)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – количества моль растворителя и растворенного вещества соответственно.

## 8.2. Примеры решения задач

### Пример 1

*При растворении 5 г неэлектролита в 200 г воды образовался раствор, кристаллизующийся при температуре  $-1,45$  °С. Определите молярную массу растворенного вещества.*

Понижение температуры кристаллизации  $\Delta T_{\text{крист}}$  раствора по сравнению с чистым растворителем относится к коллигативным свойствам растворов. Так как разбавленные растворы не-

электролитов могут быть отнесены к идеальным растворам, мы можем воспользоваться уравнением (60) для нахождения моляльной концентрации раствора.

Вычислим предварительно величину понижения температуры кристаллизации раствора по сравнению с чистым растворителем. Поскольку температура кристаллизации чистой воды равна  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ :

$$\Delta T_{\text{крист}} = T_{\text{крист(р-ля)}} - T_{\text{крист(р-ра)}} = 0\text{ }^{\circ}\text{C} - (-1,45\text{ }^{\circ}\text{C}) = 1,45\text{ }^{\circ}\text{C}$$

С учетом того, что криоскопическая постоянная воды  $K$  равна  $1,86\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{кг/моль}$ , получим:

$$C_m = \frac{\Delta T_{\text{крист}}}{K} = \frac{1,45\text{ }^{\circ}\text{C}}{1,86\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{кг/моль}} \approx 0,780\text{ моль/кг}$$

Для вычисления молярной массы неэлектролита воспользуемся определением моляльной концентрации (42), предварительно приведя размерность массы растворителя к требуемой:

$$M_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{C_m \cdot m_{\text{р-ля}}} = \frac{5\text{ г}}{0,78\text{ моль/кг} \cdot 0,2\text{ кг}} \approx 32\text{ г/моль}$$

## Пример 2

*Давление водяного пара при  $25,44\text{ }^{\circ}\text{C}$  равно  $24,39\text{ мм рт.ст.}$  На сколько понизится давление водяного пара над 30%-ным раствором глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  при данной температуре?*

Для нахождения величины понижения давления пара растворителя над раствором нелетучего неэлектролита воспользуемся законом Рауля. Для этого переведем массовую долю глюкозы в ее мольную долю. Из условия задачи следует, что в 100 г раствора содержится 30 г глюкозы. Молярная масса глюкозы равна:

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

Найдем количество моль глюкозы в растворе по уравнению (2):

$$n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = \frac{30\text{ г}}{180\text{ г/моль}} \approx 0,167\text{ моль}$$

Содержание воды в 100 г данного раствора составляет 70 г. Зная, что молярная масса воды равна 18 г/моль, найдем количество моль воды в растворе:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{70 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} \approx 3,889 \text{ моль}$$

Теперь найдем мольную долю глюкозы в растворе по уравнению (41):

$$\begin{aligned} x(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) &= \frac{n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + n(\text{H}_2\text{O})} = \\ &= \frac{0,167 \text{ моль}}{0,167 \text{ моль} + 3,889 \text{ моль}} \approx 0,0412 \end{aligned}$$

Вычислим величину понижения давления водяного пара над раствором глюкозы на основании закона Рауля (57-58):

$$\Delta p = p^\circ x(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 24,39 \text{ мм рт.ст.} \cdot 0,0412 \approx 1,00 \text{ мм рт.ст.}$$

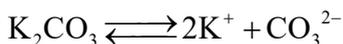
### Пример 3

*При 0 °С осмотическое давление 0,1н. раствора карбоната калия равно 272,6 кПа. Определите кажущуюся степень диссоциации карбоната калия в данном растворе.*

Карбонат калия – сильный электролит. Диссоциация электролита приводит к тому, что общее число частиц растворенного вещества в растворе возрастает по сравнению с раствором неэлектролита той же молярной концентрации. Поэтому коллигативные свойства – свойства, зависящие от общего числа находящихся в растворе частиц растворенного вещества, к которым относится осмотическое давление, проявляются в растворах электролитов в большей степени, чем в равных им по концентрации растворах неэлектролитов. В таком случае величина осмотического давления раствора определяется законом Вант-Гоффа в форме (64):

$$p_{\text{осм}} = iC_{\text{М}}RT$$

где  $C_M$  – молярная концентрация раствора электролита,  $i$  – изотонический коэффициент, позволяющий внести поправку на увеличение числа частиц растворенного вещества в растворе вследствие его диссоциации:



Для того, чтобы найти значение изотонического коэффициента из уравнения (64), нужно знать молярную концентрацию раствора электролита. По условию задачи нам известна только молярная концентрация эквивалентов, или нормальность раствора. Переведем нормальность в молярность по уравнению (45), приняв во внимание, что фактор эквивалентности карбоната калия равен 1/2:

$$C_M = C_N \cdot f_{\text{Э в-ва}} = 0,1 \text{ моль/л} \cdot \frac{1}{2} = 0,05 \text{ моль/л}$$

Теперь найдем изотонический коэффициент:

$$i = \frac{p_{\text{осм}}}{C_M RT} = \frac{272,6}{0,05 \cdot 8,31 \cdot 273} \approx 2,4$$

Изотонический коэффициент и кажущаяся степень диссоциации сильного электролита в водном растворе связаны уравнением (63):

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1}$$

где  $k$  – суммарное число ионов, на которые распадается при диссоциации электролит. В случае карбоната калия  $k = 3$ .

Таким образом, кажущаяся степень диссоциации карбоната калия в данном растворе равна:

$$\alpha = \frac{2,4-1}{3-1} = 0,7 \text{ (или 70\%)}$$

#### Пример 4

*Раствор, содержащий 0,85 г хлорида цинка в 125 г воды, начинает кристаллизоваться при  $-0,23$  °С. Определите кажущуюся степень диссоциации хлорида цинка в данном растворе.*

Найдем моляльную концентрацию хлорида цинка в растворе по уравнению (42):

$$C_m(\text{ZnCl}_2) = \frac{n(\text{ZnCl}_2)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{ZnCl}_2)}{M(\text{ZnCl}_2) \cdot m(\text{H}_2\text{O})}$$

Для этого предварительно вычислим молярную массу хлорида цинка

$$M(\text{ZnCl}_2) = 1 \cdot 65 + 2 \cdot 35,5 = 136 \text{ г/моль}$$

и выразим массу растворителя в килограммах:

$$C_m(\text{ZnCl}_2) = \frac{0,85 \text{ г}}{136 \text{ г/моль} \cdot 0,125 \text{ кг}} = 0,050 \text{ моль/кг}$$

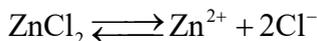
Из условия задачи следует, что температура начала кристаллизации данного раствора понижена по сравнению с температурой кристаллизации чистой воды на  $0,23 \text{ }^\circ\text{C}$ , то есть:

$$\Delta T_{\text{крист}} = 0,23 \text{ }^\circ\text{C}$$

Вычислим изотонический коэффициент по уравнению (66):

$$i = \frac{\Delta T_{\text{крист}}}{K C_m} = \frac{0,23 \text{ }^\circ\text{C}}{1,86 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{кг/моль} \cdot 0,050 \text{ моль/кг}} \approx 2,47$$

Из уравнения диссоциации хлорида цинка



видно, что  $k$  – суммарное число ионов, на которые распадается при диссоциации электролит, – равно трем.

Найдем кажущуюся степень диссоциации хлорида цинка по уравнению (63):

$$\alpha = \frac{2,47 - 1}{3 - 1} = 0,735 \text{ (или } 73,5\%)$$

### 8.3. Задачи для подготовки к контрольной работе

1. Определите давление насыщенного пара над раствором, содержащим 13,68 г сахарозы  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  в 90 г воды, если давле-

ние насыщенного пара чистой воды при той же температуре равно 25,0 кПа.

2. Плотность 15%-ного водно-спиртового раствора метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$  равна 0,97 г/мл. Определите осмотическое давление данного раствора при 293 К.

3. Сколько граммов глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  должно содержаться в 0,5 л раствора, чтобы его осмотическое давление при той же температуре было таким же, как раствора, в 1 л которого содержится 9,2 г глицерина  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ ?

4. При 293 К давление насыщенного пара над водой равно 2,34 кПа. Сколько граммов глицерина нужно растворить в 180 г воды, чтобы понизить давление пара на 133,3 Па?

5. При некоторой температуре давление насыщенного пара над водой равно 8,2 кПа. На сколько понизится давление пара при этой температуре, если в 540 г воды растворить 36 г глюкозы?

6. При какой температуре будет кристаллизоваться водный раствор этилового спирта  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  с массовой долей растворенного вещества 0,4?

7. В каком соотношении должны находиться массы воды и этилового спирта, чтобы при их смешивании получить раствор, кристаллизующийся при  $-20^\circ\text{C}$ ?

8. Сколько граммов этилового спирта должно содержаться в 500 мл раствора, чтобы его осмотическое давление было таким же, как и у раствора, содержащего в 500 мл при той же температуре 2,25 г формальдегида  $\text{CH}_2\text{O}$ ?

9. При  $20^\circ\text{C}$  смешали 1 л раствора неэлектролита, осмотическое давление которого составляет 243,4 кПа, с 3 л раствора неэлектролита, осмотическое давление которого 486,8 кПа. Найдите осмотическое давление полученного раствора.

10. Определите молярную массу неэлектролита, если раствор, в 500 мл которого содержится 6 г этого вещества, обладает при  $17^\circ\text{C}$  осмотическим давлением, равным  $4,82 \cdot 10^5$  Па.

11. Разность давлений паров над диэтиловым эфиром  $(C_2H_5)_2O$  и над раствором, содержащим 6,3 г нелетучего неэлектролита в 925 г эфира, при одной и той же температуре равна 493 Па. Определите молярную массу растворенного вещества. Давление пара чистого эфира при данной температуре равно 58,9 кПа.

12. Вычислите давление пара над раствором анилина  $C_6H_5NH_2$  в диэтиловом эфире при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , если в 370 г эфира содержится 9,3 г анилина. Давление насыщенного пара чистого эфира при данной температуре 58,9 кПа.

13. Определите давление насыщенного пара над раствором, содержащим 12,8 г нафталина  $C_{10}H_8$  в 156 г бензола  $C_6H_6$ , при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Давление насыщенного пара бензола при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  равно 9,954 кПа.

14. В каком соотношении должны находиться массы воды и этилового спирта, чтобы при их смешивании получить раствор, кристаллизующийся при  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ?

15. При  $100\text{ }^\circ\text{C}$  давление насыщенного пара над раствором, содержащим 0,05 моль сульфата натрия в 450 г воды, равно 100,8 кПа. Определите кажущуюся степень диссоциации сульфата натрия в данном растворе.

16. Раствор, содержащий 33,2 г нитрата бария в 300 мл воды, кипит при  $100,466\text{ }^\circ\text{C}$ . Найдите кажущуюся степень диссоциации соли в растворе.

17. Давление насыщенного пара над раствором, содержащим 16,72 г нитрата кальция в 250 г воды, составляет 14,28 мм рт.ст. при  $17\text{ }^\circ\text{C}$ . Вычислите кажущуюся степень диссоциации нитрата кальция в растворе, если известно, что давление насыщенного пара воды при той же температуре составляет 14,53 мм рт.ст.

18. Давление насыщенного пара над 4%-ным раствором хлорида калия при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  составляет 17,23 мм рт.ст. Давление насыщенного пара воды при той же температуре равно

17,54 мм рт.ст. Вычислите осмотическое давление раствора при 20 °С, зная, что его плотность равна 1,026 г/мл.

19. Водный раствор нитрата калия, содержащий 8,44% соли, кипит при температуре на 0,797 °С выше по сравнению с температурой кипения чистого растворителя. Вычислите кажущуюся степень диссоциации нитрата калия в растворе.

20. Вычислите кажущуюся степень диссоциации серной кислоты в ее 0,01н. растворе, изотоничном раствору, в 5 л которого содержится 22 г сахарозы.

## 9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

---

### 9.1. Теоретический обзор

**Степень окисления** – это условный заряд атома в химическом соединении, вычисленный исходя из предположения, что все связи в данном соединении ионные. Отрицательная степень окисления определяется числом принятых, положительная – числом отданных атомом элемента электронов. Металлы в составе химических соединений всегда имеют положительную степень окисления. Степень окисления атомов в составе простых веществ равна нулю.

Атомы многих элементов в составе сложных соединений проявляют постоянные степени окисления:

–1 – фтор;

–2 – кислород, за исключением пероксидов (соединений, содержащих группу  $-O-O-$ , например,  $H_2O_2$ ,  $Na_2O_2$  и др.), в которых его степень окисления равна –1, а также соединений  $OF_2$  и  $O_2F_2$ , в которых степень окисления кислорода положительна и равна +2 и +1 соответственно;

+1 – все элементы IA группы, а также почти всегда серебро;

+2 – все элементы II группы (кроме ртути);

+3 – алюминий и в большинстве случаев бор, а также элементы IIIВ группы.

Водород в бинарных соединениях с неметаллами проявляет степень окисления +1 (например,  $HBr$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ), а в соединениях с металлами его степень окисления равна –1 (например,  $NaH$ ,  $CaH_2$ ).

В остальных случаях степени окисления вычисляют исходя из того, что алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона. Например, в молекуле двуххромовой кислоты  $H_2Cr_2O_7$  степени окисления водорода и кислорода равны +1 и –2 соответственно.

Определим степень окисления хрома в этом соединении, обозначив ее через  $x$ . Учитывая количество атомов каждого вида в молекуле, получим уравнение:

$$(+1 \cdot 2) + (x \cdot 2) + (-2 \cdot 7) = 0$$

Решая уравнение, найдем, что степень окисления хрома в данном соединении равна +6. Аналогичным образом определим степень окисления фосфора в ортофосфат-ионе  $\text{PO}_4^{3-}$ :

$$(x \cdot 1) + (-2 \cdot 4) = -3$$

Получим, что степень окисления фосфора в составе рассматриваемого иона равна +5.

Несмотря на то, что понятие степени окисления не имеет явного химического смысла, им удобно пользоваться при рассмотрении окислительно-восстановительных свойств веществ и для определения стехиометрических коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

**Окислительно-восстановительными реакциями** называются химические реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов элементов вследствие перераспределения электронов между ними. В окислительно-восстановительных реакциях одновременно протекают два взаимосвязанных процесса: окисление и восстановление. **Окисление** – это процесс отдачи электронов, он сопровождается повышением степени окисления элемента. Вещество, отдающее электроны, называется **восстановителем**. **Восстановление** – это процесс присоединения электронов, он сопровождается понижением степени окисления элемента. Вещество, принимающее электроны, называется **окислителем**.

Окислительно-восстановительные свойства вещества можно предсказать, зная степени окисления входящих в него атомов. Вещества, в составе которых находятся атомы элементов в высших степенях окисления, могут быть только окислителями за счет этих атомов, поскольку последние уже отдали все свои валентные электроны и теперь способны только принимать электроны. Высшая степень окисления, как правило, равна номеру

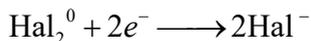
группы в Периодической системе, к которой относится данный элемент, однако для некоторых элементов соединения, отвечающие высшей степени окисления, соответствующей номеру группы, еще не синтезированы; это справедливо, например, для железа, кобальта, никеля. Высшие степени окисления кислорода и фтора не отвечают номерам групп в силу особенностей строения внешней электронной оболочки их атомов.

Вещества, содержащие атомы элементов в низших степенях окисления, могут выступать только в качестве восстановителей, поскольку они способны только отдавать электроны из-за того, что внешний энергетический уровень у таких атомов заполнен восемью электронами. Низшая степень окисления атомов неметаллов равна  $(N - 8)$ , где  $N$  – номер группы Периодической системы, к которой относится данный элемент. Низшая степень окисления металлов равна нулю.

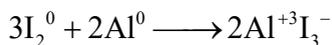
Вещества, содержащие атомы элементов в промежуточных степенях окисления, могут выступать в роли как окислителей, так и восстановителей в зависимости от вещества, с которым взаимодействуют, и от условий проведения реакции; в таких случаях говорят о двойственности окислительно-восстановительных свойств.

Ниже перечислены некоторые **важные окислители**.

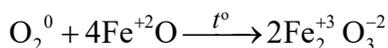
- Простые вещества, образованные типичными неметаллами:  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ . Галогены ( $Hal_2$ ), выступая в качестве окислителей, приобретают степень окисления  $-1$ , причем от фтора к иоду окислительные свойства ослабевают:



Например:

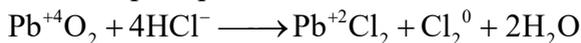


Кислород, восстанавливаясь, приобретает степень окисления  $-2$ :

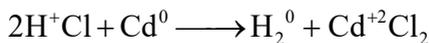


- Химические соединения, содержащие многозарядные ка-

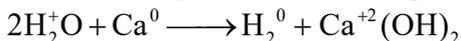
тионы ряда металлов:  $\text{Pb}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  и т. п., способные переходить в соответствующие катионы с меньшим зарядом:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ . Например:



▪ Водород в степени окисления +1 выступает как окислитель преимущественно в растворах кислот; кислоты, которые окисляют за счет ионов  $\text{H}^{+}$  металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, условно называют кислотами-неокислителями:



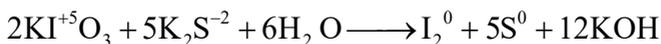
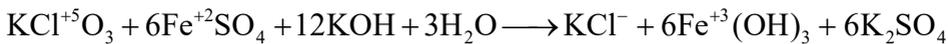
При взаимодействии с сильными восстановителями в качестве окислителя может выступать также водород в составе воды:



▪ Некоторые кислородсодержащие кислоты и их соли, например:  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.),  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{KIO}_3$  и др.

Для растворов кислот характерно проявление более выраженных окислительных свойств по сравнению с растворами их солей, причем окислительная активность кислот растет с увеличением их концентрации. Например, для раствора нитрата калия проявление окислительных свойств малохарактерно, разбавленная азотная кислота является сравнительно слабым окислителем, а концентрированная азотная кислота проявляет сильные окислительные свойства.

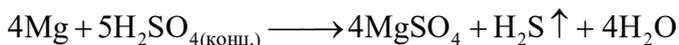
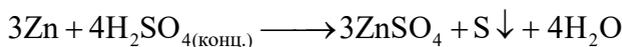
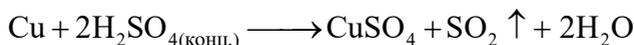
Кислородсодержащие кислоты галогенов и их соли, действуя в качестве окислителей, обычно восстанавливаются до степени окисления галогена  $-1$  в случае хлора и брома или до степени окисления  $0$  в случае иода:



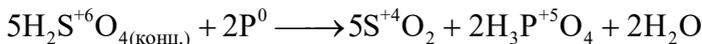
Азотная и концентрированная серная кислоты, которые относятся к так называемым кислотам-окислителям, реагируют

не только с активными металлами, но и с рядом металлов, расположенных в электрохимическом ряду напряжений между водородом и серебром включительно, за счет центрального атома кислотного остатка; водород при этом не выделяется. Состав продуктов восстановления таких кислот зависит от активности металла и концентрации кислоты.

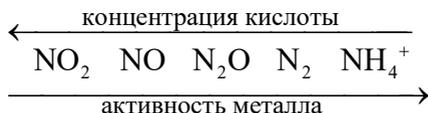
В случае серной кислоты, чем активнее металл, тем более глубоко протекает восстановление серы. Малоактивные металлы восстанавливают концентрированную серную кислоту до оксида серы(IV), активные металлы – до свободной серы или сероводорода:



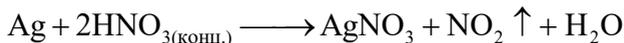
При взаимодействии с неметаллами, например, серой, углеродом, фосфором, концентрированная серная кислота восстанавливается до оксида серы(IV):



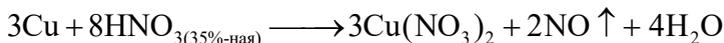
В случае азотной кислоты, чем активнее металл и в большей степени разбавлена кислота, тем более глубоко протекает восстановление азота:



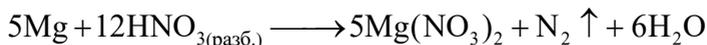
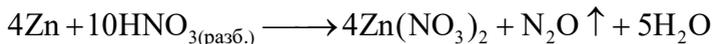
Например, при взаимодействии концентрированной азотной кислоты с малоактивными металлами образуется оксид азота(IV):



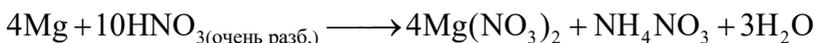
При действии более разбавленной азотной кислоты на малоактивные металлы может выделяться оксид азота(II):



При взаимодействии разбавленной азотной кислоты с активными металлами образуется оксид азота(I) или свободный азот:



Сильно разбавленная азотная кислота при взаимодействии с активными металлами может восстанавливаться до иона аммония  $\text{NH}_4^+$ , который образует с кислотой нитрат аммония:

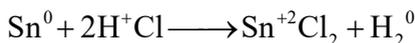


Многие неметаллы концентрированная азотная кислота окисляет до их высших степеней окисления, восстанавливаясь преимущественно до оксида азота(IV):

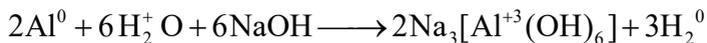


Далее перечислены некоторые **важные восстановители**.

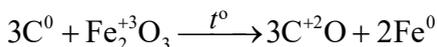
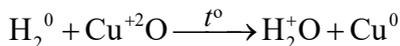
- Активные металлы; в кислой среде металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений до водорода, окисляются с образованием положительно заряженных ионов:



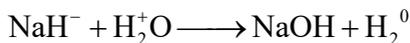
В щелочной среде активные металлы, гидроксиды которых амфотерны, в результате окисления переходят в состав анионов гидроксокомплексов:



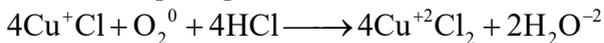
- Некоторые неметаллы, например, водород, углерод, фосфор, кремний:



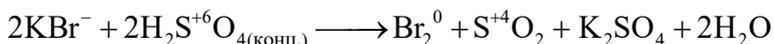
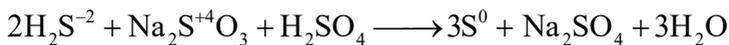
- Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов проявляют восстановительные свойства за счет иона  $\text{H}^-$ , легко окисляясь до молекулярного водорода:



▪ Химические соединения, содержащие катионы ряда металлов в низких степенях окисления:  $\text{Pb}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$  и т. п., способные переходить в соответствующие катионы с большим зарядом:  $\text{Pb}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ . Например:



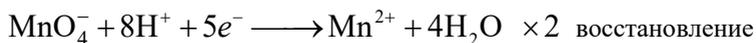
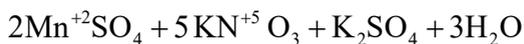
▪ Бескислородные кислоты и их соли проявляют восстановительные свойства за счет анионов, которые, окисляясь, обычно образуют простые вещества:



В ряду галогенид-ионов восстановительные свойства усиливаются от хлорид-ионов к иодид-ионам.

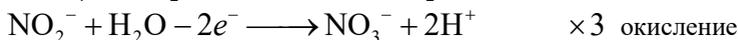
Окислительно-восстановительные реакции в растворах могут протекать в различных средах: кислой, нейтральной и щелочной. Иногда взаимодействие одного и того же окислителя с одним и тем же восстановителем в зависимости от среды может происходить по-разному. Наглядным примером влияния среды на состав продуктов реакции является восстановление перманганатов. Наиболее глубокое восстановление перманганат-ионов происходит в кислой среде, наименее глубокое – в щелочной.

В условиях кислой среды перманганат-ионы  $\text{MnO}_4^-$  восстанавливаются до ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , которые образуют соли с кислотными остатками присутствующей в растворе кислоты; этот процесс сопровождается обесцвечиванием раствора перманганата:



В условиях нейтральной или слабощелочной среды вос-

становление перманганатов протекает до оксида марганца(IV), точнее, до оксогидроксида марганца(IV)  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ , об образовании которого свидетельствует появление бурого осадка; раствор при этом обесцвечивается:



В условиях сильнощелочной среды перманганат-ион восстанавливается до манганат-иона  $\text{MnO}_4^{2-}$ , этот процесс сопровождается переходом фиолетового окрашивания раствора в зеленое:



Для создания в растворе кислой среды обычно используют серную кислоту. Азотную и соляную кислоты применяют реже, так как азотная кислота сама является окислителем, а соляная кислота способна окисляться. Для создания щелочной среды применяют гидроксиды натрия или калия.

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций необходимо руководствоваться фундаментальными законами:

- в соответствии с законом сохранения вещества, число атомов, вступающих в реакцию, должно быть равным числу атомов, входящих в состав продуктов реакции;
- согласно закону сохранения электрического заряда, число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем.

Также необходимо знать особенности окислительно-восстановительных свойств химических соединений-участников реакции.

Стехиометрические коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций могут быть найдены различными методами. Наиболее часто используются методы электронного и электронно-ионного балансов.

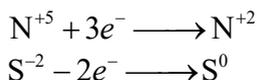
**Метод электронного баланса** основан на определении общего числа электронов, перешедших от восстановителя к окислителю. Число принятых или отданных электронов определяется по разности степеней окисления индивидуальных атомов элементов в исходном и конечном состояниях.

Рассмотрим алгоритм применения метода электронного баланса на примере реакции взаимодействия нитрата калия с сульфидом калия в присутствии серной кислоты.

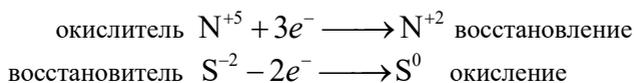
1. Составим схему реакции, записав молекулярные формулы исходных веществ и продуктов реакции, и определим элементы, степень окисления атомов которых изменяется в ходе реакции:



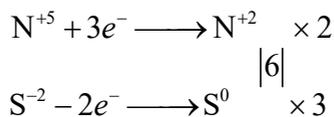
2. Составим схемы, отображающие процессы перехода электронов:



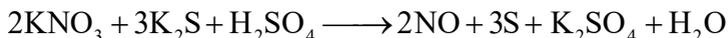
3. Определим, какой процесс является окислением, а какой – восстановлением, а также какой элемент является окислителем, а какой – восстановителем:



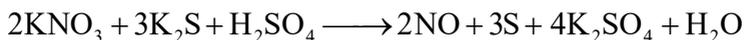
4. Уравняем количество отданных и принятых электронов, для чего сначала найдем наименьшее общее кратное для чисел отданных и принятых электронов (в рассматриваемом примере наименьшее общее кратное равно 6). Затем найдем коэффициенты электронного баланса делением наименьшего общего кратного на число отданных и принятых электронов:



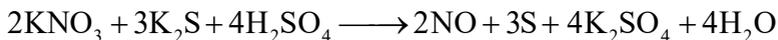
5. Перенесем полученные коэффициенты в исходную схему реакции, поместив их перед формулами веществ, содержащих атомы азота и серы в соответствующих степенях окисления:



6. Определим коэффициенты перед формулами других веществ-участников реакции, не подвергающихся окислению или восстановлению. При этом следует соблюдать следующий порядок действий. Сначала уравниваем ионы металлов, не изменивших степень окисления; в данной реакции это ионы калия:



Затем последовательно – кислотные остатки и атомы водорода:



7. Подсчитаем число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения. Если уравнение составлено правильно, и коэффициенты подобраны верно, то число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения одинаково.

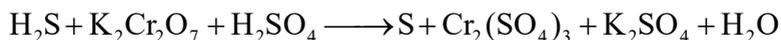
Отметим, что электронные схемы, используемые в методе электронного баланса, не дают представления о характере реально существующих в растворе частиц.

**Метод электронно-ионного баланса** (метод полуреакций) рассматривает изменения, происходящие в молекулах и ионах, реально существующих в растворах. При составлении полуреакций во внимание принимаются не отдельные атомы, а частицы (ионы, молекулы), в состав которых они входят, при этом в виде ионов записывают только сильные растворимые электролиты; малодиссоциирующие, малорастворимые и выделяющиеся в виде газа вещества записывают в молекулярной форме. При ис-

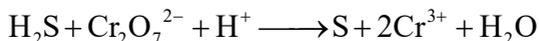
пользовании метода полуреакций необходимо обязательно принимать во внимание характер среды проведения реакции (кислая, нейтральная или щелочная).

Рассмотрим алгоритм применения метода электронно-ионного баланса на примере реакции взаимодействия сероводорода с дихроматом калия в присутствии серной кислоты.

1. Установим функцию каждого реагента: дихромат калия – окислитель, сероводород – восстановитель, серная кислота – среда проведения реакции. Определим возможный состав продуктов реакции и составим ее схему:



2. Составим ионно-молекулярную схему реакции, включив в нее только те частицы (ионы, атомы, молекулы), которые подвергаются изменению, то есть выполняют роль окислителя или восстановителя, а также частицы, характеризующие среду (ионы водорода, гидроксид-ионы и молекулы воды):



3. Запишем электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления, используя следующие формальные правила:

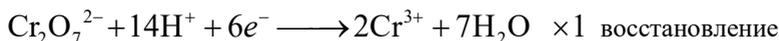
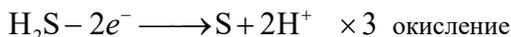
- число атомов каждого элемента в левой и правой частях полуреакций должно быть одинаковым;

- если продукт полуреакции содержит меньше кислорода, чем исходное вещество (как в случае рассматриваемой реакции), то в кислой среде высвобождающийся кислород связывается с ионами  $\text{H}^+$ , в результате чего образуется столько молекул воды, сколько высвобождается атомов кислорода. В нейтральной и щелочной средах высвобождающийся кислород взаимодействует с водой, образуя удвоенное число гидроксильных групп;

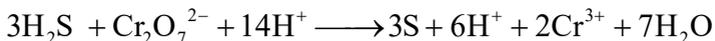
- если продукт полуреакции содержит больше кислорода, чем исходное вещество, то в этом случае расходуются либо вода в нейтральных и кислых растворах с образованием ионов  $\text{H}^+$ , либо гидроксид-ионы в щелочных растворах с образованием молекул воды;

▪ если сумма зарядов исходных веществ больше суммы зарядов продуктов полуреакции, то к левой части электронно-ионного уравнения добавляется соответствующее количество электронов; если сумма зарядов исходных веществ меньше суммы зарядов продуктов полуреакции, то соответствующее количество электронов вычитается из левой части уравнения.

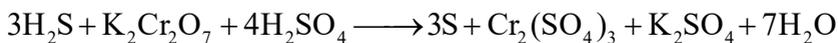
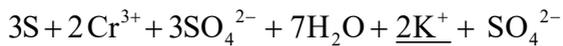
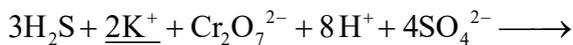
Таким образом, электронно-ионные уравнения полуреакций для рассматриваемой реакции будут иметь вид:



4. Запишем суммарное ионно-молекулярное уравнение с учетом найденных коэффициентов и сократим подобные члены:

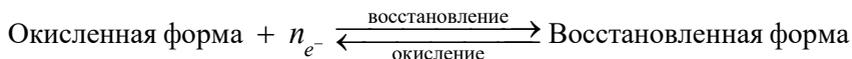


5. Запишем молекулярное уравнение реакции с учетом ионов, не участвующих непосредственно в окислительно-восстановительном процессе. Для этого необходимо в левой и правой частях уравнения, записанного в ионно-молекулярной форме, к каждому аниону приписать соответствующий катион, а к каждому катиону – анион, и затем объединить их в молекулярные структуры:



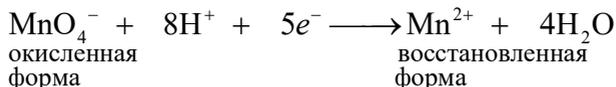
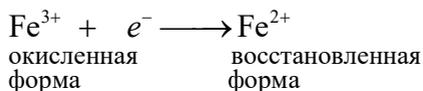
При протекании окислительно-восстановительных реакций в реакционной смеси наряду с окислителем и восстановителем присутствуют продукты их превращения. Совокупность окислителя или восстановителя с продуктом его превращения составляет окислительно-восстановительную пару. Каждая окислительно-восстановительная пара содержит окисленную и восста-

новленную формы одного и того же вещества:

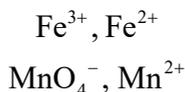


где  $n e^-$  – число переданных электронов.

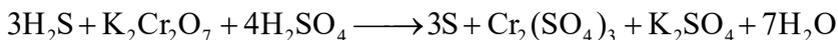
Например:



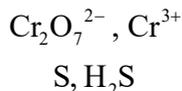
Окисленная форма вещества в окислительно-восстановительной паре является носителем ее окислительных свойств, так как она принимает электроны, а восстановленная форма, в силу способности отдавать электроны, – носителем восстановительных свойств. Окислительно-восстановительную пару обозначают, записывая окисленную, а затем восстановленную форму вещества, например:



В любой окислительно-восстановительной реакции принимают участие две окислительно-восстановительные пары. Так, в реакции

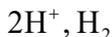


участвуют пары:



**Направление самопроизвольного протекания** окислительно-восстановительной реакции определяется следующим правилом: окислительно-восстановительная реакция протекает всегда в направлении превращения сильного окислителя в слабый восстановитель и сильного восстановителя в слабый окислитель.

Количественной мерой окислительно-восстановительной способности является **окислительно-восстановительный потенциал**  $E$ . Абсолютные величины потенциалов экспериментально определить невозможно, поэтому пользуются их относительными значениями, измеренными относительно эталонной окислительно-восстановительной пары



потенциал которой в стандартных условиях принят равным нулю.

Под стандартными условиями в данном случае подразумевают температуру 298,15 К, давление 101,3 кПа, активность потенциалопределяющих ионов, равную 1 моль/л.

Положительное значение потенциала имеют окислительно-восстановительные пары, в которых присоединение электронов идет легче, чем в эталонной. При этом чем более положительное значение имеет потенциал, тем в большей степени выражены окислительные свойства окисленной формы данной пары.

Отрицательное значение потенциала имеют окислительно-восстановительные пары, в которых присоединение электронов идет труднее, чем в эталонной. Следовательно, чем более отрицательное значение имеет потенциал, тем в большей степени выражены восстановительные свойства восстановленной формы данной пары.

Величины стандартных потенциалов для ряда окислительно-восстановительных пар при 25 °С приведены в таблице 2; они характеризуют полуреакцию восстановления окислителя и поэтому называются как правило **восстановительными потенциалами**.

Таблица 2

Стандартные восстановительные потенциалы в водных растворах при 25 °С

Окислительно-восстановительная пара	$E^\circ$ , В
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,799

Окислительно-восстановительная пара	$E^{\circ}$ , В
$\text{Br}_{2(\text{ж})} + 2e^{-} = 2\text{Br}^{-}$	1,065
$2\text{BrO}_3^{-} + 12\text{H}^{+} + 10e^{-} = \text{Br}_{2(\text{ж})} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,52
$2\text{BrO}_3^{-} + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^{-} = \text{Br}_{2(\text{ж})} + 12\text{OH}^{-}$	0,50
$\text{Ce}^{4+} + e^{-} = \text{Ce}^{3+}$	1,74
$\text{Cl}_2 + 2e^{-} = 2\text{Cl}^{-}$	1,358
$\text{ClO}_3^{-} + 3\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,21
$\text{ClO}_3^{-} + 5\text{H}^{+} + 4e^{-} = \text{HClO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,41
$2\text{ClO}_3^{-} + 12\text{H}^{+} + 10e^{-} = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,47
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^{-} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{OH}^{-}$	-0,13
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^{+} + 6e^{-} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Cu}^{2+} + e^{-} = \text{Cu}^{+}$	0,153
$\text{Fe}^{3+} + 3e^{-} = \text{Fe}$	-0,036
$\text{Fe}^{3+} + e^{-} = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^{-} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^{-}$	-0,56
$2\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{H}_2$	0,00
$\text{I}_{2(\text{кр})} + 2e^{-} = 2\text{I}^{-}$	0,536
$2\text{IO}_3^{-} + 12\text{H}^{+} + 10e^{-} = \text{I}_{2(\text{кр})} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,195
$2\text{IO}_3^{-} + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^{-} = \text{I}_{2(\text{кр})} + 12\text{OH}^{-}$	0,21
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,26
$\text{MnO}_4^{-} + e^{-} = \text{MnO}_4^{2-}$	0,56

Окислительно-восстановительная пара	$E^{\circ}$ , В
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,80
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,87
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,24
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0,68
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	0,411
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}$	0,14
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,36
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,31
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	0,15

Чтобы определить направление протекания окислительно-восстановительной реакции, нужно вычислить ее ЭДС. ЭДС окислительно-восстановительной реакции численно равна разности потенциалов окислительно-восстановительных пар, уча-

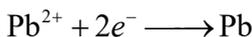


центраций окисленной и восстановленной форм вещества и от температуры выражается **уравнением Нернста**:

$$E = E_{298}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i [Ox_i]^{n_i}}{\prod_j [Red_j]^{n_j}} \quad (69)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $F$  – постоянная Фарадея,  $n$  – число электронов, участвующих в электродном процессе,  $[Ox_i]$  и  $[Red_j]$  – концентрации веществ, принимающих участие в данной полуреакции в окисленной и восстановленной формах соответственно,  $n_i$  и  $n_j$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении полуреакции.

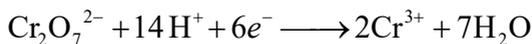
В уравнение Нернста входят концентрации только ионов. Например, для полуреакции



уравнение Нернста будет иметь вид:

$$E = E_{298}^{\circ} + \frac{RT}{2 \cdot F} \ln [Pb^{2+}]$$

а для полуреакции



оно запишется следующим образом:

$$E = E_{298}^{\circ} + \frac{RT}{6 \cdot F} \ln \frac{[Cr_2O_7^{2-}] \cdot [H^{+}]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

Если требуется учесть только влияние концентраций участвующих в реакции ионов при стандартной температуре, можно упростить уравнение (69) подстановкой численных значений  $T$ ,  $R$  и  $F$ , а также приняв во внимание коэффициент перехода от натурального логарифма к десятичному:

$$E = E_{298}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i [Ox_i]^{n_i}}{\prod_j [Red_j]^{n_j}} \quad (70)$$

## 9.2. Примеры решения задач

### Пример 1

Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, уравнив его методом электронного баланса, и укажите окислитель и восстановитель:

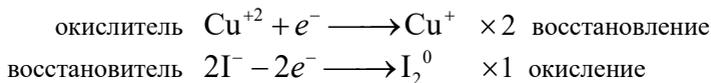


В данном случае элементами, степень окисления атомов которых может изменяться в процессе окислительно-восстановительной реакции, являются иод и медь.

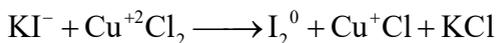
Для иода степень окисления  $-1$  является низшей из возможных, следовательно, иод в данном случае может выступать только в качестве восстановителя, то есть будет окисляться. Для галогенид-ионов в большинстве случаев характерно окисление до простых веществ, поэтому можно предположить, что иод будет окисляться до элементарного иода.

Медь в степени окисления  $+2$  будет выполнять функцию окислителя, то есть восстанавливаться. Для многозарядных катионов  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -элементов при восстановлении типичен переход в соответствующие катионы с меньшим зарядом. Поскольку для меди характерны степени окисления  $+1$  и  $+2$ , в данном случае медь(II) будет восстанавливаться до меди(I).

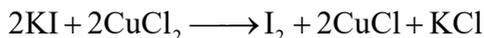
Для уравнивания реакции воспользуемся методом электронного баланса. Составим схемы, отображающие процессы перехода электронов, укажем окислитель и восстановитель и уравнием число отданных и принятых электронов, умножив полуреакцию восстановления на два:



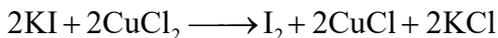
Составим схему реакции. Очевидно, что образовавшиеся ионы меди(I) образуют с хлорид-ионами хлорид меди(I), а ионы калия, не участвующие непосредственно в окислительно-восстановительной реакции, – хлорид калия:



Перенесем коэффициенты, полученные методом электронного баланса, в схему реакции, помещая их перед формулами веществ, содержащих атомы меди и иода в соответствующих степенях окисления:

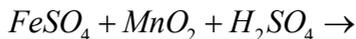


Определим методом подбора коэффициент перед хлоридом калия:



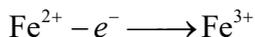
## Пример 2

*Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, уравнив его методом электронно-ионного баланса, и укажите окислитель и восстановитель:*

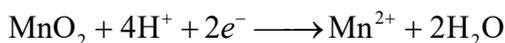


В данном случае элементами, степень окисления атомов которых может изменяться в процессе окислительно-восстановительной реакции, являются железо и марганец; серная кислота – среда проведения реакции. Железо в степени окисления +2 будет выполнять функцию восстановителя, то есть окисляться. Поскольку для железа характерны степени окисления +2 и +3, железо(II) будет окисляться до железа(III). Марганец в оксиде марганца(IV) находится в промежуточной степени окисления, однако в данном случае выполняет функцию окислителя, так как функцию восстановителя выполняет железо; в кислой среде он будет восстанавливаться до степени окисления +2.

Для уравнивания реакции воспользуемся методом электронно-ионного баланса. В кислой среде ионы железа(II) окисляются до ионов железа(III):



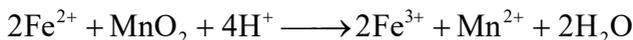
Оксид марганца(IV) содержит больше кислорода, чем образующийся при его восстановлении ион марганца(II). В кислой среде высвобождающийся кислород связывается с ионами водорода с образованием молекул воды:



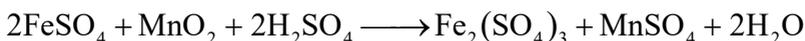
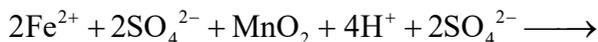
Уравняем число отданных и принятых электронов, умножив полуреакцию окисления на два:



Запишем суммарное ионно-молекулярное уравнение с учетом найденных коэффициентов:



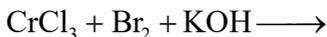
Запишем молекулярное уравнение реакции с учетом ионов, не участвующих непосредственно в окислительно-восстановительном процессе. Для этого в левой и правой частях уравнения, записанного в ионно-молекулярной форме, к каждому аниону припишем соответствующий катион, а к каждому катиону – анион, и затем запишем уравнение в молекулярном виде:



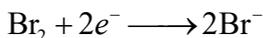
### Пример 3

*Составьте уравнение реакции взаимодействия хлорида хрома(III) с молекулярным бромом в щелочной среде, уравнив его методом электронно-ионного баланса, и укажите окислитель и восстановитель.*

Запишем формулы веществ, участвующих в данной реакции:



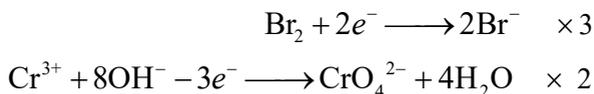
В данной системе типичным окислителем является молекулярный бром, который всегда восстанавливается до анионов  $\text{Br}^-$ ; запишем уравнение полуреакции восстановления брома:



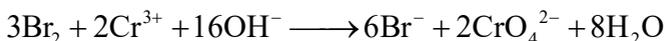
Функцию восстановителя в этой реакции выполняет хлорид хрома(III). В этом соединении могут окисляться как анионы  $\text{Cl}^-$ , так и катионы  $\text{Cr}^{3+}$ . Поскольку молекулярный бром, являясь более слабым окислителем, чем хлор, не может окислить хлорид-ионы до молекулярного хлора, восстановительные свойства  $\text{CrCl}_3$  в данной реакции проявляются за счет ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Составим полуреакцию окисления иона  $\text{Cr}^{3+}$ , учитывая, что в щелочной среде он превращается в хромат-ион  $\text{CrO}_4^{2-}$ :



Уравняем число отданных и принятых электронов, умножив полуреакцию восстановления на три, а реакцию окисления – на два:



Суммируем полученные полуреакции с учетом найденных коэффициентов:



Составим полное молекулярное уравнение, приняв во внимание, что анионы  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  образуют соли с катионами  $\text{K}^+$ :



#### Пример 4

*На основании величин стандартных электродных потенциалов определите, можно ли хлоридом железа(III) окислить в растворе ионы марганца(II).*

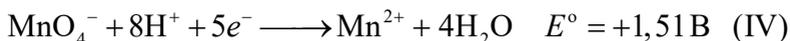
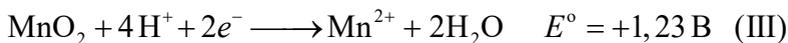
Окислительно-восстановительная реакция может протекать самопроизвольно, если ее ЭДС имеет положительное значение. Чтобы ответить на поставленный вопрос, следует найти разность потенциалов полуреакций, в которых ион железа(III) выступает в качестве окислителя, и полуреакций, в которых ион марганца(II) выступает в качестве восстановителя.

Найдем в таблице 2 полуреакции, в которых ион  $\text{Fe}^{3+}$  является окислителем:



Из сравнения величин  $E^\circ$  видно, что большие окислительные свойства ион  $\text{Fe}^{3+}$  проявляет, переходя в ион  $\text{Fe}^{2+}$ , так как полуреакция (II) характеризуется более высоким значением восстановительного потенциала.

Теперь найдем в таблице 2 полуреакции, в которых ион  $\text{Mn}^{2+}$  является восстановителем, то есть полуреакции, содержащие  $\text{Mn}^{2+}$  в правой части:



Из сравнения значений  $E^\circ$  видно, что большие восстановительные свойства ион  $\text{Mn}^{2+}$  проявляет в полуреакции (III), которая характеризуется меньшим значением электродного потенциала.

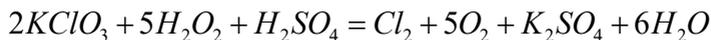
Вычтем из потенциала полуреакции предполагаемого окислителя (II) потенциал полуреакции предполагаемого восстановителя (III):

$$\Delta E = E_{\text{окислителя}} - E_{\text{восстановителя}} = 0,771 \text{ В} - 1,23 \text{ В} = -0,459 \text{ В}$$

Так как  $\Delta E < 0$ , ион железа(III) в водном растворе не может окислить ион марганца(II).

### Пример 5

*Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите, в каком направлении будет протекать данная реакция, и вычислите ее ЭДС:*

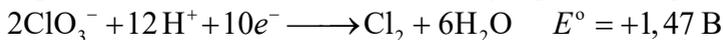


Окислительно-восстановительная реакция может протекать самопроизвольно, если разность восстановительных потен-

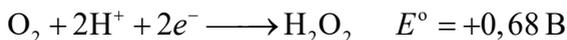
циалов соответствующих полуреакций, то есть ЭДС реакции, – величина положительная:

$$\Delta E = E_{\text{окислителя}} - E_{\text{восстановителя}} > 0$$

Найдем в таблице 2 полуреакцию, в которой ион  $\text{ClO}_3^-$  в кислой среде восстанавливается до молекулярного хлора:



и полуреакцию, в которой пероксид водорода является восстановителем, то есть полуреакцию, содержащую  $\text{H}_2\text{O}_2$  в правой части:

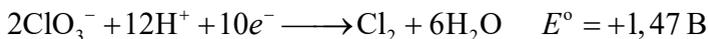
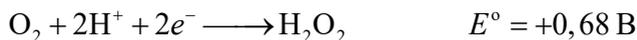


Вычислим разность потенциалов предполагаемого окислителя и предполагаемого восстановителя:

$$\Delta E = \text{ЭДС} = E_{\text{окислителя}} - E_{\text{восстановителя}} = 1,47 \text{ В} - 0,68 \text{ В} = 0,79 \text{ В}$$

Так как ЭДС – величина положительная, можно сделать вывод, что данная реакция будет протекать в прямом направлении.

Определить возможное направление самопроизвольного протекания реакции можно также на основании «правила Z». Чтобы воспользоваться этим правилом, запишем две полуреакции одну под другой таким образом, чтобы потенциал верхней был меньше, чем нижней. В таком случае проведенная между ними буква Z укажет своими концами направление разрешенного процесса:



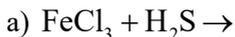
### 9.3. Задачи для подготовки к контрольной работе

1. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, укажите окислители и восстановители:





2. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, укажите окислители и восстановители:



3. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, укажите окислители и восстановители:



4. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, укажите окислители и восстановители:



5. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, укажите окислители и восстановители:



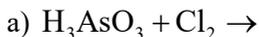
6. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, укажите окислители и восстановители:



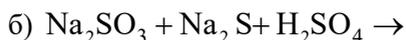
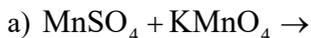
7. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, укажите окислители и восстановители:



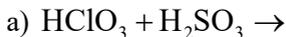
8. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, укажите окислители и восстановители:



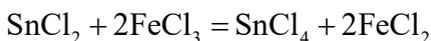
9. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, укажите окислители и восстановители:



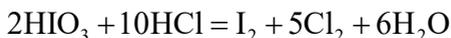
10. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, укажите окислители и восстановители:



11. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите направление протекания реакции и вычислите ее ЭДС:



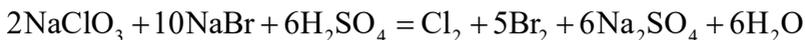
12. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите направление протекания реакции и вычислите ее ЭДС:



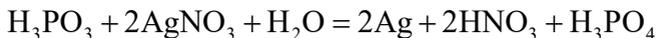
13. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите направление протекания реакции и вычислите ее ЭДС:



14. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите направление протекания реакции и вычислите ее ЭДС:



15. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите направление протекания реакции и вычислите ее ЭДС:



16. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите направление протекания реакции и вычислите ее ЭДС:



17. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите, можно ли восстановить ионы меди(II) до ионов меди(I), действуя на водный раствор сульфата меди(II): а) водным раствором хлорида калия; б) водным раствором иодида калия. Для каждой самопроизвольно протекающей реакции напишите уравнение.

18. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите, можно ли в кислой среде окислить анионы хлора при помощи растворов: а) перманганата калия; б) дихромата калия; в) бромата калия? Для каждой самопроизвольно протекающей реакции напишите уравнение.

19. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите, можно ли в кислой среде окислить бромной водой: а) ионы марганца(II) до перманганат-ионов; б) ионы олова(II) до ионов олова(IV)? Для каждой самопроизвольно протекающей реакции напишите уравнение.

20. Используя стандартные восстановительные потенциалы, определите, могут ли самопроизвольно протекать в нейтральном водном растворе приведенные ниже реакции; для каждой самопроизвольно протекающей реакции напишите уравнение, укажите окислитель и восстановитель:



## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

---

1. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов. – М.: Высшая школа, Издательский центр «Академия», 2001. – 743 с.
2. *Глинка Н.Л.* Общая химия: Учебное пособие для вузов. – М.: Интеграл-Пресс, 2007. – 728 с.
3. *Елфимов В.И.* Основы общей химии: Учебное пособие. – М.: НИЦ ИНФРА-М, 2015. – 256 с.
4. *Зайцев О.С.* Химия. Учебник. Серия: Бакалавр. Академический курс. – М.: Юрайт, 2015. – 470 с.
5. *Карапетьяну М.Х., Дракин С.И.* Общая и неорганическая химия. Учебник. – М.: «Либроком», 2015. – 592 с.
6. *Коровин Н.В.* Общая химия. Учебник для вузов. Серия: Высшее профессиональное образование. Бакалавриат. – М.: Academia, 2011. – 496 с.
7. *Степанова Е.В.* Химия: Учебное пособие. – СПб.: РГГМУ, 2014. – 156 с.
8. *Степанова Е.В., Степанов А.И.* Химия: Учебно-методическое пособие. – СПб.: РГГМУ, 2018. – 248 с.
9. *Хаускрофт К., Констебл Э.* Современный курс общей химии: В 2-х т. – М.: Мир, 2014. – 1068 с.
10. *Хомченко И.Г.* Общая химия. Учебник. Серия: Профессиональное образование. – М.: Новая волна, 2014. – 464 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

---

Критерии оценивания контрольных работ	3
1. Основные понятия и стехиометрические законы химии	5
1.1. Теоретический обзор	5
1.2. Примеры решения задач	14
1.3. Задачи для подготовки к контрольной работе	23
2. Основные классы неорганических соединений	26
2.1. Теоретический обзор	26
2.2. Примеры решения задач	34
2.3. Задачи для подготовки к контрольной работе	38
3. Основы химической термодинамики	41
3.1. Теоретический обзор	41
3.2. Примеры решения задач	48
3.3. Задачи для подготовки к контрольной работе	55
4. Основы химической кинетики. Химическое равновесие	59
4.1. Теоретический обзор	59
4.2. Примеры решения задач	64
4.3. Задачи для подготовки к контрольной работе	70
5. Количественное выражение состава растворов	74
5.1. Теоретический обзор	74
5.2. Примеры решения задач	76
5.3. Задачи для подготовки к контрольной работе	82
6. Реакции ионного обмена в растворах электролитов	84
6.1. Теоретический обзор	84
6.2. Примеры решения задач	89
6.3. Задачи для подготовки к контрольной работе	91
7. Гидролиз солей	94

7.1. Теоретический обзор	94
7.2. Примеры решения задач	100
7.3. Задачи для подготовки к контрольной работе	102
8. Коллигативные свойства растворов	106
8.1. Теоретический обзор	106
8.2. Примеры решения задач	110
8.3. Задачи для подготовки к контрольной работе	114
9. Окислительно-восстановительные реакции	118
9.1. Теоретический обзор	118
9.2. Примеры решения задач	136
9.3. Задачи для подготовки к контрольной работе	141
Рекомендуемая литература	145

*Учебно-методическое пособие*

Елена Владимировна Степанова,  
профессор кафедры МКОА (РГГМУ)

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ  
КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЯ»

*Печатается  
в авторской редакции*

---

Подписано в печать 06.05.2019. Формат 60×90 1/16. Гарнитура Times New Roman. Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,25. Тираж 250 экз. Заказ № 775.  
РГГМУ, 192007, Санкт-Петербург, Воронежская ул., 79.

---