

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ
ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Рекомендовано

*Дальневосточным региональным учебно-методическим
центром высшего профессионального образования (ДВ РУМЦ)
в качестве учебного пособия для студентов вузов региона.
(Протокол №20 от 28.03.2011 г.)*

Благовещенск
Издательство ДальГАУ
2011

УДК 54 (076.2)

Учебное пособие для решения задач по общей и неорганической химии: учебное пособие для вузов / Колотова Г.К. [и др.] – Благовещенск, 2011. – 233 с.

Составители:

Главы 1, 2, 3, 4 – Колотова Г.К.,

Главы 5, 6 – Полякова С.Н.,

Главы 7, 8, 9 – Алатырцева И.И.,

Главы 10, 11 – Смирнова С.А.,

Главы 12, 13 – Димиденко Ж.А.,

Главы 14, 15 – Пакушина А.П.,

Главы 16, 17, 18 – Тарасова Т.А.

Данное пособие предназначено для студентов всех специальностей ДальГАУ, изучающих химию.

Рецензенты:

Т.А.Баталова, канд.хим.наук, доцент, заведующая кафедрой общей химии АГМА;

И.П.Панова, канд. хим. наук, доцент кафедры химии БГПУ;

О.П.Задачаина, канд. хим. наук, доцент кафедры биохимии ДальГАУ

Рекомендовано к печати в издательстве ДальГАУ ученым советом технологического института (Протокол № 5 от 14.02.2011 г.)

Издательство ДальГАУ

2011

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	6
ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1. Основные классы неорганических соединений	7
1.1 Химическая номенклатура	7
1.2. Классификации основных классов неорганических соединений	
Глава 2. Основные понятия и законы стехиометрии	18
2.1 Основные понятия химии	18
2.2 Стехиометрические законы химии	23
2.3 Законы газового состояния вещества	29
<i>РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА</i>	33
Глава 3. Строение атома и периодическая система	33
Глава 4. Химическая связь и строение молекул	42
<i>РАЗДЕЛ ВТОРОЙ. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ</i>	53
Глава 5. Энергетика химических процессов	53
5.1 Химико-термодинамические расчеты	53
5.2 Расчет калорийности пищи	61
Глава 6. Скорость химических реакций. Химическое равновесие	67
<i>РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ. РАСТВОРЫ. ПРОЦЕССЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ</i>	78
Глава 7. Способы выражения состава растворов	78
Глава 8. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов	89
Глава 9. Растворы электролитов	96
9.1 Диссоциация. Степень диссоциации	97
9.2 Реакции ионного обмена	100
9.3 Амфотерные гидроксиды	101
9.4 Слабые электролиты, константа диссоциации	103
9.5 Сильные электролиты	103
Глава 10. Произведение растворимости	107
Глава 11. Ионное произведение воды, водородный показатель	113
Глава 12. Гидролиз солей	119
12.1 Определение характера гидролиза солей, написание уравнений реакций гидролиза	119
12.2 Количественные характеристики гидролиза	123
Глава 13. Буферные растворы	127
Глава 14. Комплексные соединения	134
Глава 15. Жесткость воды и методы её устранения	140

Глава 16. Коллоидные растворы	147
<i>РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ</i>	<i>154</i>
Глава 17. Окислительно-восстановительные реакции	154
17.1 Процессы окисления и восстановления. Окислители и восстановители	154
17.2 Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	158
17.3 Типы окислительно-восстановительных реакций	164
17.4 Молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей	166
17.5 Возможность протекания окислительно-восстановительных реакций	167
Глава 18. Электрохимические процессы	170
18.1 Стандартные электродные потенциалы. Ряд напряжений. Гальванические элементы	170
18.2 Электролиз	178
18.3 Коррозия металлов	188
Приложение	194
Таблица 1. Электроотрицательность элементов по Полингу	195
Таблица 2. Стандартные энтальпии образования (ΔH_{298}^0), энтропии (S_{298}^0), энергии Гиббса (ΔG_{298}^0) и изобарные теплоемкости ($C_{p, 298}^0$) простых веществ и соединений	196
Таблица 3. Содержание основных питательных веществ и энергетическая ценность пищевых продуктов (на 100 граммов продукта)	204
Таблица 4. Произведения растворимости солей и гидроксидов	206
Таблица 5 Константы диссоциации (K_d) слабых электролитов	207
Таблица 6. Криоскопические (K) и эбуллиоскопические (E) постоянные	208
Таблица 7. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов	209
Таблица 8. Растворимость солей и оснований в воде	210
Таблица 9. Стандартные электродные потенциалы (ΔE^0) некоторых металлов	211
Таблица 10. Полуреакции и стандартные окислительные потенциалы восстановления окислителей в водных растворах по отношению к водородному электроду (при $t = 25^\circ\text{C}$)	212
Таблица 11. Особенности взаимодействия кислот с металлами	218
Таблица 12. Основные молекулярные массы оксидов, кислот, солей и оснований	219
Таблица 13. Латинский алфавит	220
Таблица 14. Греческий алфавит	221
Десятичные логарифмы	222

Периодическая система Д.И. Менделеева	232
Список использованной литературы	234

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебное пособие написано в соответствии с требованиями государственных стандартов и программ курсов общей и неорганической химии для сельскохозяйственных вузов.

Каждая глава содержит краткое теоретическое введение, примеры решения типовых задач, задачи для самостоятельного решения. Задачи подобраны так, чтобы закрепить теоретический материал разделов. Для удобства работы студентов примеры сгруппированы по типам задач. Там, где это, возможно, даются алгоритмы и различные способы решения задач. В пособие включены тестовые задания, преимущественно задачного типа. Кроме того, для восстановления знаний и умений студентов за школьный курс химии рассмотрены основные классы неорганических соединений (глава 1) и основные понятия химии (в главе 2). В приложении приведен справочный материал.

При работе с пособием рекомендуется решать все задачи изучаемого раздела последовательно, одну за другой, и не переходить к последующей задаче, не поняв решения предыдущей. Если же изучать примеры решения выборочно, отыскивая только те из них, которые подобны задачам из домашнего задания, то можно оказаться в сложной ситуации на контрольной работе или на экзамене.

Авторы, надеются на то, что пособие свяжет лекционный курс и лабораторный практикум, позволит студентам организовать самостоятельную работу и контроль приобретенных знаний.

ВВЕДЕНИЕ

Глава 1. Основные классы неорганических соединений

Студент должен уметь:

1. Определять степень окисления атомов элементов по формулам.
2. Составлять молекулярные и графические (структурные) формулы веществ по их названиям.
3. Давать названия веществам по их формулам.
4. Характеризовать химические свойства оксидов, кислот, оснований, солей.

1.1 Химическая номенклатура

Химическая номенклатура - совокупность правил составления химических формул, а также способов наименования химических веществ.

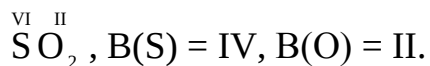
Химическая формула, указывающая истинное число атомов в молекуле, называется **молекулярной (истинной) формулой**. Если же формула указывает только соотношение атомов в молекуле, выраженное минимальными целыми числами, то она называется **эмпирической** или **простейшей формулой**.

Например, эмпирическая формула этана – CH_3 , его **молекулярная (истинная)** формула – C_4H_6 . Истинные формулы определяют на основе эмпирических, если известны данные о молекулярной массе.

Химические формулы можно записывать и таким образом, чтобы показать последовательность расположения атомов в молекуле. Такие формулы называются **структурными** (графическими).

Молекулярную формулу вещества можно составить на основании валентности или степени окисления атомов, образующих молекул.

Валентность (В) – число химических связей, которые может образовать атом элемента. Она указывается римской цифрой и знака не имеет. Например,



Графическая формула: $\text{O}=\text{S}=\text{O}$

Степень окисления (С.О.) - это условный заряд атома в соединении, вычисленный из предположения, что все связи в нем являются чисто ионными, а само соединение состоит из ионов. Степень окисления имеет положительное, отрицательное и нулевое значение, указывается С.О. над символом элемента, а знак её ставится перед цифрой.

Например, в $\overset{+}{\text{H}}_2 \overset{+6}{\text{S}} \overset{-2}{\text{O}}_4$ С.О.(H) = +1, С.О.(S) = +6, С.О.(O) = -2.

Максимальная степень окисления атома элемента, как правило, равна номеру группы, т.е. числу электронов, которые элемент может отдать на связь, а отрицательная СО (*минимальная*) определяется по формуле:

$(8 - N_{\text{группы}})$. Она равна числу электронов, которые может принять атом для получения устойчивой электронной конфигурации инертного газа. Многие элементы проявляют переменную С.О.

При определении С.О. по формулам необходимо запомнить следующее:

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

2. Степень окисления атомов в простом веществе равна нулю ($\overset{0}{\text{O}}_2, \overset{0}{\text{S}}, \overset{0}{\text{Zn}}$).

3. Постоянную С.О. имеют практически во всех соединениях

- +1 водород. Исключение - гидриды ($\overset{+}{\text{Na}} \overset{-}{\text{H}}$)
- +1 щелочные металлы
- +2 щелочноземельные металлы, а также Be и Zn
- +3 алюминий
- -1 галогены
- -2 кислород. Исключение $\overset{+2}{\text{O}} \overset{-}{\text{F}}_2$ пероксиды ($\overset{+}{\text{Na}}_2 \overset{-}{\text{O}}_2$)

Степени окисления атомов в молекулах и ионах определяют по уравнениям, учитывая стехиометрические индексы в формуле вещества.

Например: $\overset{+}{\text{H}}_2 \overset{x}{\text{S}} \overset{-2}{\text{O}}_4$, $(1 \cdot 2) + x + (-2 \cdot 4) = 0$; $x = 8 - 2 = 6$, С.О. (S) = +6

$$\overset{x}{\text{Mn}}\overset{-2}{\text{O}}_4 \quad x + (-2 \cdot 4) = -1; \quad x = 8 - 1 = 7, \text{ C.O. (Mn)} = +7$$

Однако наиболее простым способом определения степени окисления атома в молекуле считается прием, основанный на подсчете сумм положительных и отрицательных степеней окисления (Таблица 1).

Таблица 1. Алгоритм определения С.О. атома в молекуле, исходя из сумм положительных и отрицательных степеней окисления

№ п/п	Действия	Примеры	
		H_2CO_3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
1.	Записать С.О. атомов, у которых она постоянна	$\overset{+}{\text{H}}_2 \overset{x}{\text{C}} \overset{-2}{\text{O}}_3$	$\overset{+}{\text{K}}_2 \overset{x}{\text{Cr}}_2 \overset{-2}{\text{O}}_7$
2.	Найти алгебраические суммы положительных и отрицательных степеней окисления	$\overset{+}{\text{H}}_2 \overset{x}{\text{C}} \overset{-2}{\text{O}}_3$ +2 -6	$\overset{+}{\text{K}}_2 \overset{x}{\text{Cr}}_2 \overset{-2}{\text{O}}_7$ +2 -14
3.	Найти абсолютную разность полученных значений	4	12
4.	Разделить полученную разность на число атомов определяемого элемента	4:1 = 4	12:2 = 6
5.	Записать ответ - найденное число характеризует С.О.	С.О.(C) = +4	С.О. (Cr) = +6

В химических формулах бинарных соединений на первое место ставят наименее электроотрицательный элемент, на второе – наиболее электроотрицательный элемент. Например: CaCl_2 , ОЭО (Ca) = 1,0, ОЭО (Cl) = 3,0 (Значения относительных электроотрицательностей приведены в Приложении).

Для составления формул солей необходимо знать важнейшие кислоты и названия их кислотных остатков, которые есть в приложении и помнить, что *кислые соли* образуют кислоты, которые содержат несколько атомов водорода

(H_2CO_3 , H_3PO_4), а *основные соли* образуют основания, содержащие несколько гидроксигрупп ($\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и др). При составлении формул кислых и основных солей используют ионы, образующиеся при ступенчатой диссоциации кислот и оснований, реально существующие в растворе.

Например: $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$; $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

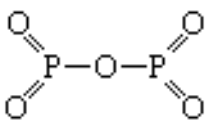
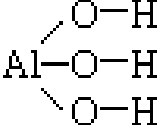
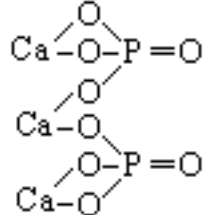
KHCO_3^- - гидрокарбонат калия (кислая соль)

$\text{Al}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^-$; $\text{Al}(\text{OH})_2^+ \leftrightarrow \text{AlOH}^{2+} + \text{OH}^-$; $\text{AlOH}^{2+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$

AlOHCl_2 – гидроксхлорид алюминия	} основные соли
$\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ - дигидроксхлорид алюминия	

Алгоритм составления формул соединений по известным степеням окисления атомов элементов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Алгоритм составления формулы соединения по известным степеням окисления (С.О.) атомов элементов

№ п/п	Действия	Примеры		
		оксид фосфора (V)	гидроксид алюминия	фосфат кальция
1.	Записать символы элементов, образующих соединение	PO	AlOH	CaPO ₄
2.	Проставить над ними известные значения С.О.	⁺⁵ ₋₂ PO	⁺³ $\overline{\text{AlOH}}$	⁺² $\overline{\text{CaPO}_4}$ ⁻³
3.	Найти наименьшее общее кратное для значений степеней окисления	10	3	6
4.	Найти индексы (частное от деления наименьшего общего кратного на степень окисления)	P ₂ O ₅	Al(OH) ₃	Ca ₃ (PO ₄) ₂
5.*	Составить структурную (графическую) формулу			

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Определение степени окисления атомов элементов по формуле

Пример 1. Наименьшая степень окисления фосфора в молекуле

- а) HPO_3 б) H_3PO_3 в) H_3PO_4 г) $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Решение: Определим С.О. фосфора во всех соединениях:

$\overset{+}{\text{H}} \overset{x}{\text{P}} \overset{-2}{\text{O}}_3$	$\overset{+}{\text{H}}_3 \overset{x}{\text{P}} \overset{-2}{\text{O}}_3$	$\overset{+}{\text{H}}_3 \overset{x}{\text{P}} \overset{-2}{\text{O}}_4$	$\overset{+}{\text{H}}_4 \overset{x}{\text{P}}_2 \overset{-2}{\text{O}}_7$
$+1+x+(-2 \cdot 3)=0$	$(+1 \cdot 3)+x+(-2 \cdot 3)=0$	$(+1 \cdot 3)+x+(-2 \cdot 4)=0$	$(+1 \cdot 4)+2x+(-2 \cdot 7)=0$
$x = 6 - 1 = +5$	$x = 6 - 3 = +3$	$x = 8 - 3 = +5$	$2x = 14 - 4 = +10$
$x = +5$	$x = +3$	$x = +5$	$x = +5$

Ответ: «б»

Пример 2. Степень окисления азота в ионе NH_4^+ равна

- а) -3 б) +3 в) -4 г) +4

Решение: $\overset{x}{\text{N}} \overset{+}{\text{H}}_4$ $x + (1 \cdot 4) = +1,$ $x = 1 - 4 = -3$

Ответ: «а»

Составление химических формул по их названиям

Пример 3. Формула хромата алюминия следующая:

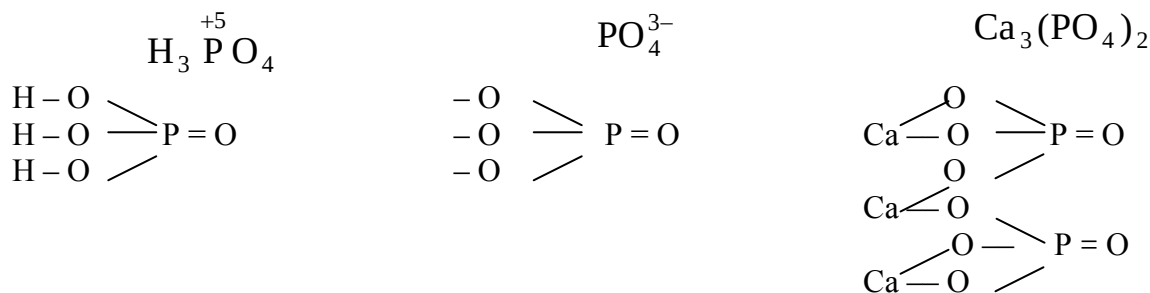
- а) AlSiO_3 б) Al_2SiO_3 в) $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ г) $\overset{+3}{\text{Al}}(\text{SiO}_3)_2$

Решение: Хроматы образует хромовая кислота H_2CrO_4 . Запишем символы элементов, образующих соединение и проставим С.О: $\overset{+3}{\text{Al}}(\overset{-2}{\text{CrO}}_4)$. Наименьшее общее кратное для данных степеней окисления 3 и 2 равно шести. Разделив 6 на 3 и 2, получим индексы: $\overset{+3}{\text{Al}}_2(\overset{-2}{\text{CrO}}_4)_3$. Проверка показывает, что молекула электронейтральна (сумма положительных степеней окисления равна сумме отрицательных степеней окисления).

Ответ: «в»

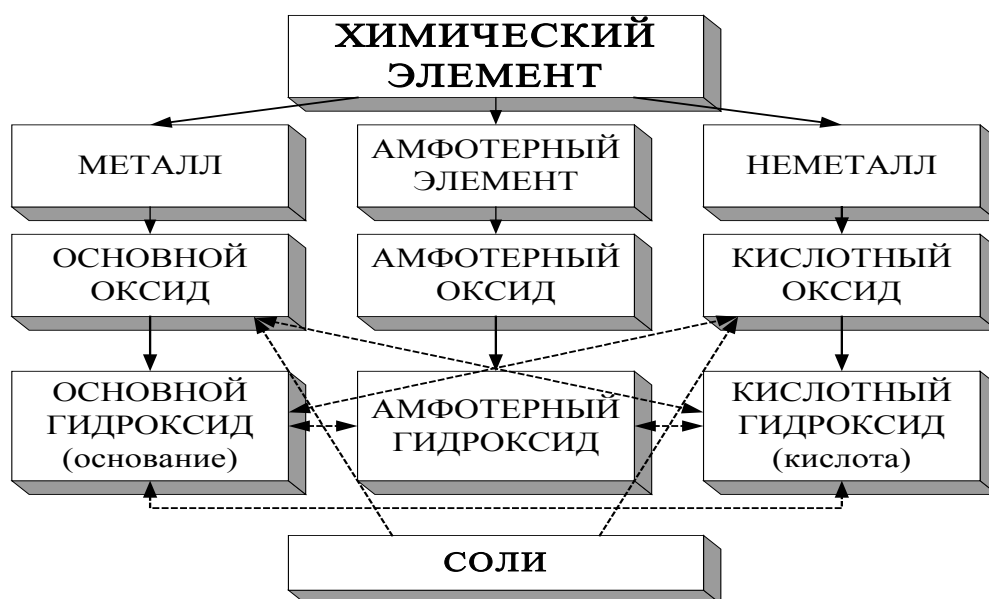
Пример 4. Составьте графическую (структурную) формулу фосфата кальция.

Решение: Определим степень окисления кислотообразующего элемента (P) и составим структурные формулы кислоты и кислотного остатка, а затем соли:

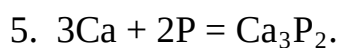
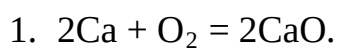
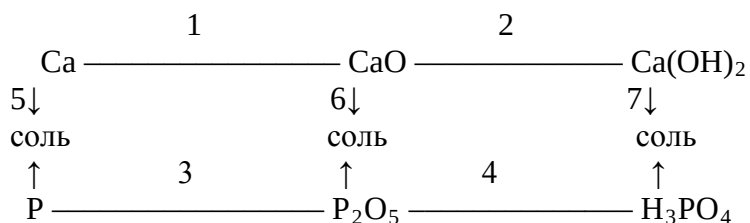


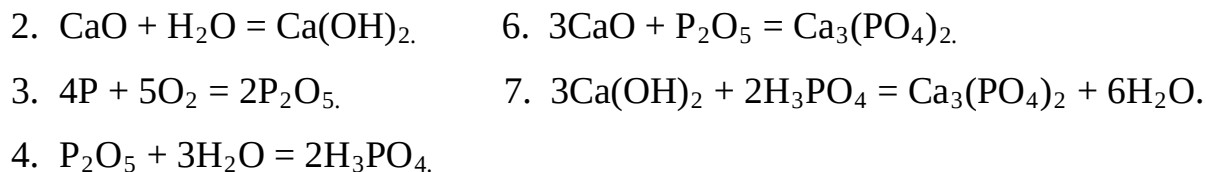
1.2. Классификации основных классов неорганических соединений

Генетическая связь между основными классами неорганических соединений



Например:





Оксиды

Оксиды – это вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород, степень окисления -2.

ZnO – оксид цинка (степень окисления постоянна и не указывается)

Fe₂O₃ – оксид железа (III)

Таблица 3. Классификация оксидов

Название группы		Характеристика группы		Примеры
Несолеобразующие		Им не соответствуют никакие кислоты или основания		NO, CO, N ₂ O
Солеобразующие	Кислотные	Образуют соли при взаимодействии →	с основными оксидами	SO ₃ + CaO = CaSO ₄
			с основаниями	SO ₃ + 2KOH = K ₂ SO ₄ + 2H ₂ O
		В качестве гидратных соединений им соответствуют кислоты		SO ₃ + H ₂ O = H ₂ SO ₄
	Основные	Образуют соли при взаимодействии →	с кислотным оксидом	3CaO + P ₂ O ₅ = Ca ₃ (PO ₄) ₂
			с кислотами	CaO + 2HNO ₃ = Ca(NO ₃) ₂
		В качестве гидратных соединений им соответствуют основания		CaO + H ₂ O = Ca(OH) ₂
	Амфотерные	Проявляют как кислотные, так и основные свойства		ZnO + 2KOH = K ₂ ZnO ₂ + H ₂ O ZnO + 2HCl = ZnCl ₂ + H ₂ O

Основания

Основания – это вещества, в состав которых атомы металлов соединены с одной или несколькими гидроксильными группами.

Al(OH)₃ - гидроксид алюминия

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ - гидроксид хрома (III).

Таблица 4. Классификации оснований

Признак классификации	Название группы	Примеры
Растворимость в воде	Растворимые (щелочи)	NaOH , LiOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_4OH
	Нерастворимые	$\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$
Количество – гидроксогрупп	Однокислотные	NaOH , LiOH , KOH
	Многокислотные	$\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Примечание: Под кислотностью понимают способность данного основания нейтрализовать определенное количество одноосновной кислоты.

Кислоты

Кислоты – это вещества, имеющие в своем составе водород, способный замещаться на металл.

Таблица 5. Классификация кислот

Признак классификации	Группы кислот	Примеры
Наличие кислорода	Бескислородные	HBr , H_2S
	Кислородосодержащие	H_2SO_4 , H_2CO_3
Количество атомов водорода	Одноосновные	HCl , HNO_3
	Многоосновные	H_3PO_4 , H_2MnO_4
Количество молекул воды, принимающих участие в образовании кислоты	мета – ($1\text{H}_2\text{O}$)	$\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HPO}_3$
	пиро - ($2\text{H}_2\text{O}$)	$\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
	орто - ($3\text{H}_2\text{O}$)	$\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$

Примечание: Под основностью понимают способность данной кислоты нейтрализовать определенное количество однокислотного основания.

Соли

Соли - это вещества, состоящие из атомов металлов, соединенных с кислотными остатками.

Таблица 6. Классификация солей

Название группы	Характеристика группы	Примеры
Средние	При диссоциации образуют ионы металлов и кислотных остатков	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
	Образуются при взаимодействии эквивалентных количеств кислоты и основания	$2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ эквивалентные количества сульфат натрия
Кислые	При диссоциации образуют катионы двух видов - металла и водорода	$\text{NaHSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HSO}_4^-$ $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
	Образуются при взаимодействии многоосновной кислоты с недостатком основания	$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ недостаток гидросульфат натрия
Основные	При диссоциации образуют два вида анионов – кислотные остатки и гидроксид-ионы	$\text{ZnOHCl} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{ZnOH}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$
	Образуются при взаимодействии многовалентного основания с недостатком кислоты	$\text{Zn(OH)}_2 + \text{HCl} = \text{ZnOHCl} + \text{H}_2\text{O}$ недо- гидроксо- статок хлорид цинка
Двойные	Диссоциируют с образованием разных катионов и одного вида анионов	$\text{KAl(SO}_4)_2 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Al}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$
Смешанные	Образуют при диссоциации один вид катионов и разные анионы	$\text{CaClOCl} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{ClO}^- + \text{Cl}^-$
Комплексные	При диссоциации образуют комплексные ионы	$\text{Na}_3[\text{Co(NO}_2)_6] \rightleftharpoons 3\text{Na}^+ + [\text{Co(NO}_2)_6]^{3-}$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1. Какой оксид соответствует хлорной кислоте HClO_4 ?

- а) Cl_2O б) Cl_2O_7 в) Cl_2O_5 г) Cl_2O_3

Решение: 1. Определим степень окисления хлора в HClO_4 .

$$\overset{+}{\text{H}} \overset{x}{\text{Cl}} \overset{-2}{\text{O}_4} \quad (+1 \cdot 1) + x + (-2 \cdot 4) = 0 \quad x = 8 - 1 = +7$$

2. Записываем символы элементов, образующих оксид и проставим их С.О.

Составим формулу оксида $\overset{+7}{\text{Cl}} \overset{-2}{\text{O}}$. Наименьшее общее кратное для степеней окисления 7 и 2 равно 14. Разделим 14 на степени окисления и получим индексы Cl_2O_7 .

Ответ: «б»

Пример 2. Какая соль образуется при взаимодействии 1 моль H_3PO_4 с 2 моль KOH ?

- а) K_3PO_4 б) KHPO_4 в) K_2HPO_4 г) $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$

Решение: По условию задачи из 3 – х атомов водорода кислоты замещаются металлом два. Следовательно, щелочь в недостатке, образуется кислая соль.
 $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{KOH} = \text{K}_2\text{HPO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Ответ: «в»

Пример 3. Сколько солей может образовать пиродифосфорная кислота $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$?

- а) 1 б) 2 в) 3 г) 4

Решение: Число солей определяется числом атомов водорода. При этом одна из них будет средней, а остальные кислые. Формулы возможных солей:
 $\text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Ответ: «г»

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

4. Сколько всех возможных солей, которые теоретически могут получиться при взаимодействии: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и H_2SO_4 ?

- а) 2 б) 3 в) 4 г) 6

Ответ: «б»

1. Высшая и низшая степени окисления хлора соответственно равны:

- а) +1, -7 б) +3, -7 в) -1, +7 г) +5, +7

Ответ: «в»

2. Степень окисления азота в $\text{Al}(\text{NO}_2)_3$ равна:

- а) +3 б) +2 в) +5 г) +6

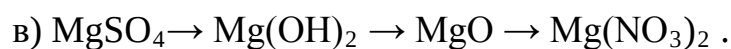
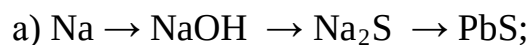
Ответ: «а»

3. Два типа кислых солей может образовывать кислота.

- а) HNO_3 б) H_2CO_3 в) H_3PO_4 г) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Ответ: «б»

4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения. Назовите полученные продукты и составьте их графические (структурные) формулы.



Глава 2. Основные понятия и законы стехиометрии

Студент должен уметь:

1. Производить расчеты на основе понятий химии (молярная масса вещества, моль, постоянная Авогадро, молярная масса химического эквивалента).
2. Производить расчеты по химическим формулам и уравнениям реакции.
3. Решать задачи связанные с применением газовых законов (Авогадро, Бойля – Мариотта, Гей-Люссака).

2.1 Основные понятия химии

Химическим элементом называют вид атомов, характеризующихся одинаковым зарядом ядра.

Атом – наименьшая химически неделимая частица химического элемента, сохраняющая все его свойства. Атомы образуют молекулы простых веществ (H_2, S_2, O_2 и др) и сложных (SO_2, HCl и др).

Молекула – наименьшая частица вещества, способная к самостоятельному существованию и обладающая химическими свойствами данного вещества.

Углеродная единица (у.е.) – или атомная единица массы (а.е.м.) – равна $1/12$ массы атома изотопа углерода ^{12}C .

Относительная атомная масса (A_r) или **относительная молекулярная масса вещества (M_r)** показывают, во сколько раз масса атома или молекулы тяжелее $1/12$ массы атома углерода ^{12}C . В обозначениях M_r и A_r индекс “r” - начальная буква слова relative – относительный. M_r и A_r – величины безразмерные.

Например, $M_r(H_2SO_4) = 2 \cdot A_r(H) + A_r(S) + 4 \cdot A_r(O) = (2 \cdot 1) + 32 + (4 \cdot 16) = 98$.

Постоянная Авогадро (N_A) — это число атомов, содержащихся в одном в 12 г изотопа углерода ^{12}C . (N_A) = $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$.

В Международной системе (СИ) за единицу количества вещества принят моль.

Моль ($\nu(x)$) - это количество вещества системы, содержащее столько формульных единиц вещества ($N(\Phi E)$), сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C .
$$\nu(x) = N(\Phi E) / N_A$$

Формульные единицы — это реально существующие частицы, представляющие собой электроны, атомы, молекулы, ионы, условные частицы кристаллических веществ и полимеров и др. Например, большинство солей представляют собой ионные кристаллы, в которых нет молекул, а есть только чередующиеся в строго определенном порядке катионы и анионы. Формульная единица такого соединения содержит в своем составе столько ионов, столько их записано в химической формуле. Гидроксид алюминия представляет собой неорганический полимер, в котором нет отдельных молекул. Поэтому в таких случаях следует говорить не о молекулах, а о формульных единицах.

Молярная масса ($M(x)$, г/моль) - масса одного моля вещества. Молярные массы численно совпадают с относительными массами атомов и молекул.

Например: $A_r(\text{C}) = 12$, $M(\text{C}) = 12$ г/моль; $M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$, $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$ г/моль.

Молярные массы выражают и в мг/ммоль или кг/кмоль.

Между массой вещества (m , г), количеством вещества (ν , моль) и молярной массой (M , г/моль) существуют взаимосвязь: $m = \nu \cdot M$

Химические элементы соединяются между собой в весовых соотношениях, которые были названы эквивалентами.

Эквивалент (Э) - это реальная или условная частица вещества, соответствующая одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Фактор эквивалентности ($f_{\text{экв}}$) — число, обозначающее, какая доля реальной единицы является эквивалентом:

$$f_{\text{экв}} = 1/Z(x)$$

где $Z(x)$ – эквивалентное число

Эквивалентное число $Z(x)$ - это число, которое показывает, сколько эквивалентов содержится в одной формульной частице вещества (атоме, молекуле, ионе и т.д.).

Для химических элементов эквивалентное число равно валентности (В) элемента: $Z(x) = B(x)$. Например: в $\overset{\text{III}}{\text{P}} \overset{\text{I}}{\text{H}}_3$ $Z(\text{P}) = 3$; $Z(\text{H}) = 1$.

Таким образом, один атом водорода соответствует одному эквиваленту, а один атом фосфора – трем.

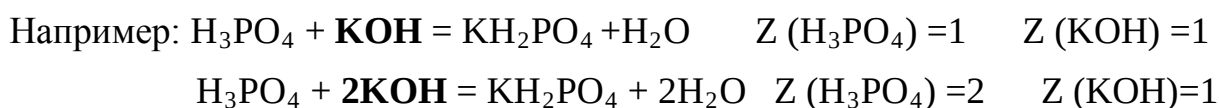
Для сложных веществ эквивалентное число определяют по формуле:

$$Z(x) = N(\text{ФГ}) \cdot B(\text{ФГ}),$$

где ФГ - функциональные группы (у кислот - атомы водорода; у оснований - гидроксид - ионы; у солей - ионы металлов; у оксидов - атомы элементов, образующие оксид).

Например: $Z(\overset{\text{I}}{\text{H}}_3\text{PO}_4) = 3$; $Z(\text{Ca}(\overset{\text{I}}{\text{O}}\text{H})_2) = 2$; $Z(\overset{\text{II}}{\text{Ca}}_3(\text{PO}_4)_2) = 6$; $Z(\overset{\text{V}}{\text{P}}_2\text{O}_5) = 10$.

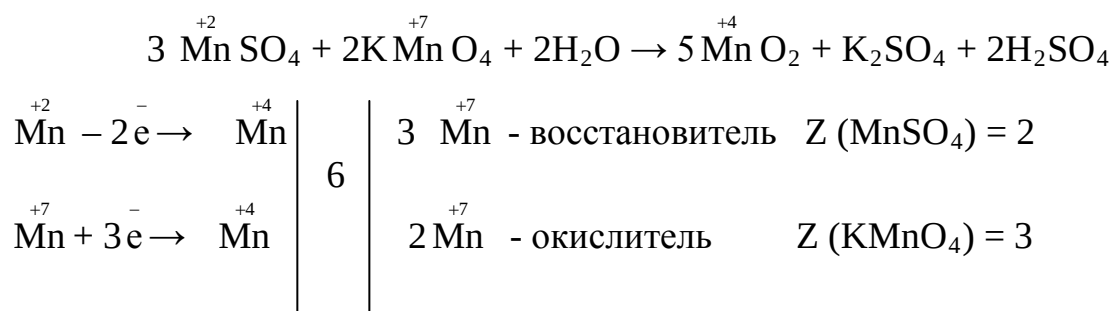
В обменных реакциях эквивалентное число ($Z(x)$) для некоторого реагента определяется суммарным зарядом тех ионов, которые обменивает с ним другой реагент.



В первой реакции один ион водорода молекулы кислоты обменивается на один катион металла другого реагента (основания), а во второй – два иона водорода кислоты обмениваются на два иона металла другого реагента. В обоих случаях одна молекула KOH обменивает один катион металла на один ион водорода, поэтому для данных примеров а и б, $Z(\text{KOH}) = 1$.

Для окислителей и восстановителей эквивалентное число равно числу электронов, присоединенных одной молекулой окислителя или отданных одной молекулой восстановителя.

Например:



Моль эквивалентов ($\nu(\text{f}(\text{x}))$) – это количество вещества, содержащее $6,02 \cdot 10^{23}$ эквивалентов.

Молярной массой эквивалента ($\text{M}(\text{f}(\text{x})), \text{г/моль}$) называется масса одного моля химического эквивалента:

$$\text{M}(\text{f}(\text{x})) = \text{M}(1/\text{z}(\text{x})) \text{ или } \text{M}(\text{f}(\text{x})) = \text{f}(\text{экв}) \cdot \text{M}(\text{x})$$

Эквивалентный объем $\text{V}(\text{f}(\text{x}))$ – это объем, занимаемый одним химическим эквивалентом газообразного вещества при определенных условиях:

$$\text{V}(\text{f}(\text{x})) = \frac{\text{V}}{\nu(\text{f}(\text{x}))}$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1. Масса 0,5 моль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равна:

- а) 85 б) 125 в) 80 г) 160

Дано:

$$\begin{array}{l} \nu(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,5 \text{ моль} \\ \hline m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = ? \\ 250 \text{ г/моль} \end{array}$$

Решение

$$\begin{array}{l} 1. \text{M}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \text{M}(\text{Cu}) + \text{M}(\text{S}) + 4\text{M}(\text{O}) + 5\text{M}(\text{H}_2\text{O}) \\ \text{M}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 64 + 32 + (4 \cdot 16) + 5[(2 \cdot 1) + 16] = \\ 2. 1 \text{ моль } (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \text{ -----} 250 \text{ г ;} \\ 0,5 \text{ моль -----} x \\ x = \frac{0,5 \text{ моль} \cdot 250 \text{ г}}{1 \text{ моль}} = 125 \text{ г} \end{array}$$

Задачу можно было решить по формуле, вытекающей из этой пропорции:

$$\nu = \frac{m}{\text{M}} \Rightarrow m = \nu \cdot \text{M} \quad m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,5 \text{ моль} \cdot 250 \text{ г/моль} = 125 \text{ г}$$

Ответ: «б»

Пример 2. Сколько молей щелочи содержится в гидроксиде натрия массой 80 г?

а) 2

б) 4

в) 6

г) 8

Дано:

$$m(\text{NaOH}) = 80 \text{ г}$$

$$\nu(\text{NaOH}) = ?$$

$$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$$

Решение

$$\nu = \frac{m}{M}; \quad \nu(\text{NaOH}) = \frac{80 \text{ г/моль}}{40 \text{ г}} = 2 \text{ моль}$$

Ответ: «а»

Пример 3. Сколько молекул содержится в 100 г N_2 ?

а) $6,02 \cdot 10^{23}$

б) $3,01 \cdot 10^{23}$

в) $2,15 \cdot 10^{24}$

г) $3,01 \cdot 10^{24}$

Дано:

$$m(\text{N}_2) = 100 \text{ г}$$

$$N_{\text{(молекул N}_2\text{)}} = ?$$

$$M(\text{N}_2) = 28 \text{ г/моль}$$

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

Решение

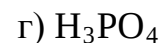
$$1. \nu = \frac{m}{M}; \quad \nu(\text{N}_2) = \frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} = \frac{100 \text{ г}}{28 \text{ г/моль}} = 3,57 \text{ моль}$$

$$2. \nu(x) = \frac{N(x)}{N_A} \Rightarrow N(x) = \nu(x) \cdot N_A$$

$$N_{\text{(молекул)}} = 3,57 \text{ моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 2,15 \cdot 10^{24}$$

Ответ: «в»

Пример 4. Для какой кислоты эквивалентное число равно четырем?



Решение: Для сложных веществ эквивалентное число ($Z(x)$) определяют по формуле: $Z(x) = N(\text{ФГ}) \cdot V(\text{ФГ})$, где N – число ФГ, V – валентность ФГ.

В кислотах функциональной группой являются атомы водорода.

$$Z(\overset{\text{I}}{\text{H}}\text{PO}_3) = 1, \quad Z(\overset{\text{I}}{\text{H}}_3\text{PO}_3) = 3, \quad Z(\overset{\text{I}}{\text{H}}_4\text{P}_2\text{O}_7) = 4, \quad Z(\overset{\text{I}}{\text{H}}_3\text{PO}_4) = 3.$$

Ответ: «в»

Пример 5. Какая частица является химическим эквивалентом гидроксида цинка в его реакции с избытком хлороводородной кислоты?

- а) $\frac{1}{2}$ б) $\frac{1}{3}$ в) $\frac{1}{4}$ г) $\frac{1}{6}$

Решение: При взаимодействии Zn(OH)_2 с избытком HCl происходит полная нейтрализация основания: $\text{Zn(OH)}_2 + 2 \text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

При этом каждый из 2 – х гидроксид – ионов основания взаимодействует с одним катионом водорода, поэтому эквивалентом гидроксида цинка является условная частица, равная $1/2$ молекулы Zn(OH)_2 .

Ответ: «а».

2.2 Стехиометрические законы химии

Стехиометрия - это раздел химии, в котором изучают количественный состав веществ и количественные изменения, происходящие с ними при химических реакциях. В стехиометрии используют термины: стехиометрические расчеты, количества, коэффициенты, индексы. В основе стехиометрии лежат фундаментальные количественные законы химии, которые часто называют стехиометрическими: сохранения массы вещества, кратных отношений, постоянства состава вещества и др.

Закон сохранения массы вещества (Ломоносов М.В. 1748, 1756, Лавуазье А., 1777): *Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, получившихся в результате реакции.*

На основании этого закона производят различные расчеты по уравнениям реакций в химическом производстве и в лабораторной практике.

Закон постоянства состава вещества (Ж.Пруст, 1808 г): *Каждое химическое соединение имеет постоянный качественный и количественный состав, независимо от способа его получения.*

Вещества с молекулярной структурой состоят из одинаковых молекул, поэтому и состав таких веществ постоянен. На основании этого закона ведутся расчеты по химическим формулам веществ.

Закон эквивалентов (И.В. Рихтер, 1792г). *Массы взаимодействующих веществ пропорциональны молярным массам их эквивалентов.*

$$\frac{m(1)}{m(2)} = \frac{M(f(1))}{M(f(2))},$$

где $m_{(1)}$ и $m_{(2)}$ – массы реагирующих веществ

$M(f(1))$ и $M(f(2))$ – молярные массы их эквивалентов

Закон кратных отношений (Дж. Дальтон, 1803): Если два элемента образуют между собой несколько соединений, то массы одного из элементов, приходящиеся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

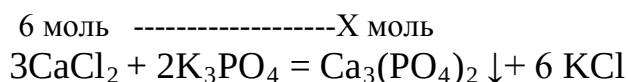
1. Расчеты по уравнениям реакций

Вычисление количества продукта по известному количеству реагента

Пример 1. Сколько молей фосфата кальция образуется при взаимодействии 6 моль CaCl_2 с избытком K_3PO_4 ?

- а) 2 б) 4 в) 6 г) 8

Решение: Составим уравнение реакции:



3 моль 1 моль

$$X = \frac{6 \cdot 1}{3} = 2 \text{ моль}$$

Ответ: «а»

Вычисление массы продукта реакции при условии,

что одно из исходных веществ взято в избытке

Пример 2. Определите массу осадка, образовавшегося при добавлении к раствору хлорида калия, содержащего 7,45 г KCl раствора нитрата серебра, содержащего 8,5 г AgNO₃.

Дано:

$$m(\text{KCl}) = 7,45 \text{ г}$$

$$m(\text{AgNO}_3) = 8,5 \text{ г}$$

$$m(\text{AgCl}) - ?$$

$$M(\text{KCl}) = 75,5 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{AgNO}_3) = 170 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{AgCl}) = 143,5 \text{ г/моль}$$

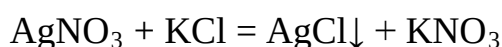
Решение

Расчеты по уравнениям реакции ведут по тому веществу, которое в недостатке (расходуется полностью).

1. Выясним, какой из реагентов взят в недостатке.

$$\nu = \frac{m}{M}; \quad \nu(\text{KCl}) = \frac{m(\text{KCl})}{M(\text{KCl})} = \frac{7,45}{75,5} = 0,1 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{AgNO}_3) = \frac{m(\text{AgNO}_3)}{M(\text{AgNO}_3)} = \frac{8,5}{170} = 0,05 \text{ моль}$$



В соответствии с уравнением реакции 1 моль AgNO₃ взаимодействует с 1 моль KCl. Следовательно, в недостатке AgNO₃ (0,05 моль), а KCl – 0,1 моль.

2. Расчет осадка произведем по AgNO₃ (в недостатке):

$$1 \text{ моль AgNO}_3 \quad \text{образует} \quad 1 \text{ моль AgCl}$$

$$0,05 \text{ моль} \text{ -----} X \quad \quad \quad X = 0,05 \text{ моль.}$$

$$3. m = \nu \cdot M; \quad m(\text{AgCl}) = 0,05 \cdot 143,5 = 7,175 \text{ г}$$

Ответ: 7,175 г AgCl

Вычисление массы продукта реакции, если известна масса исходного

вещества с определенным содержанием примесей

Пример 3. Какая масса сульфата железа(II) образуется при взаимодействии 40 г железа с массовой долей примесей 5% с избытком серной кислотой ?

Дано:

$$m(\text{Fe}) = 40 \text{ г}$$

Решение

1. Найти массу чистого железа:

$$\frac{\omega \text{ \% (примесей)}}{m(\text{FeSO}_4)} = 5\%$$

$$40 \text{ г (Fe)} \text{ ----- } 100\%$$

$$x \text{ ----- } 5\%$$

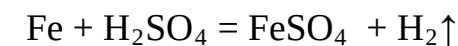
$$M(\text{Fe}) = 56 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{FeSO}_4) = 152 \text{ г/моль}$$

$$x = \frac{40 \cdot 5\%}{100\%} = 2 \text{ г}$$

$$2. m(\text{Fe чистого}) = 40 \text{ г} - 2 \text{ г} = 38 \text{ г.}$$

$$3. 38 \text{ г} \text{ ----- } x \text{ г}$$



$$56 \text{ г} \text{ ----- } 152 \text{ г}$$

$$X = \frac{38 \text{ г} \cdot 152}{56} = 103 \text{ г}$$

Ответ: 103 г FeSO₄

Вычисление выхода химической реакции

Пример 4. Из 140 т жженой извести получили 182 т гашеной извести, сколько процентов это составляет от теоретически возможного?

Дано:

$$m(\text{CaO}) = 140 \text{ т}$$

$$m(\text{Ca(OH)}_2) = 182 \text{ т}$$

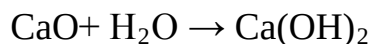
$$\eta_{\text{выхода продукта}} = ?$$

$$M(\text{CaO}) = 56 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Ca(OH)}_2) = 74 \text{ г/моль}$$

Решение

1. Найдем теоретически возможный выход продукта:



$$56 \text{ т (CaO)} \text{ дает } 74 \text{ т Ca(OH)}_2$$

$$140 \text{ т} \text{ ----- } X$$

$$X = \frac{140 \text{ т} \cdot 74 \text{ т}}{56 \text{ т}} = 185 \text{ т Ca(OH)}_2 \text{ (теоретический выход)}$$

2. Найдем массовую долю выхода продукта:

$$185 \text{ т Ca(OH)}_2 \text{ ----- } 100\%$$

$$182 \text{ т} \text{ ----- } X \%$$

$$X = \frac{182 \text{ т} \cdot 100\%}{185 \text{ т}} = 98,38\%$$

Ответ: $\eta = 98,38 \%$.

II. Расчеты по химическим формулам

Расчет массовой доли химического элемента в соединении

Массовая доля – безразмерная физическая величина, характеризующая содержание компонента в системе, например, в соединении, в растворе и т.д. Она может быть выражена в долях единицы или в процентах:

$$\omega(x) = \frac{m(x)}{m(\text{соединения})}; \quad \omega\%(x) = \frac{m(x)}{m(\text{соединения})} \cdot 100\%$$

Пример 5. Вычислите массовую долю азота (в%) в аммиачной селитре NH_4NO_3 .

Дано:	Решение
NH_4NO_3	Из химической формулы видно, что 1 моль
NH_4NO_3	
$\omega\%(\text{N}) = ?$	содержит 2 моль атомов азота, следовательно,
$M(\text{N}) = 14 \text{ г/моль}$	массовую долю азота можно вычислить по формуле:
$M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 80 \text{ г/моль}$	$\omega\%(\text{N}) = \frac{2M(\text{N})}{M(\text{NH}_4\text{NO}_3)} \cdot 100\%;$ $\omega\%(\text{N}) = \frac{2 \cdot 14}{80} \cdot 100\% = 35\%$

Необходимо знать, что данная формула вытекает из пропорции:

80г (NH_4NO_3) -----100%

14· 2 (N) -----х % $x = \frac{14 \cdot 2}{80} \cdot 100\% = 35\%$

Ответ: 35%

Пример 6. Вычислите массовую долю калия (в %) в пересчете на K_2O в хлориде калия.

Дано: KCl	Решение
$\omega\%(\text{K}_2\text{O}) = ?$	Содержание питательных элементов в удобрениях
$M(\text{KCl}) = 74,5 \text{ г/моль}$	выражают в процентах N, P_2O_5 и K_2O .

$M(K_2O) = 94$ г/моль Пересчеты из KCl в K_2O и обратно производят по общим правилам расчетов в химии.

Составим стехиометрическую схему:

	K_2O	$\rightarrow$	$2 KCl$
ν , моль	1		2
M , г/моль	94		74,5
m , г	94		149

Из этой схемы видно, что одинаковое число атомов калия содержится в 1 моль K_2O и 2 моль KCl .

I способ решения задачи. (по пропорции)

149 г (KCl) отвечает по содержанию калия 94 г (K_2O)

100 г -----X, г

$$x = \frac{94 \cdot 100}{149} = 63,1\%$$

II способ решения задачи. (по формуле)

$$\omega \% (K_2O) = \frac{M(K_2O)}{2M(KCl)} \cdot 100\%; \quad \omega \% (K_2O) = \frac{94}{2 \cdot 74,5} = 63,1\%$$

Ответ: 100 г хлорида калия содержат (точнее отвечают) 63% калия, (в пересчете на K_2O).

Определение массы химического элемента в известной массе вещества

Пример 7. Сколько граммов серы содержится в 100 г $CuSO_4$?

а) 10

б) 20

в) 30

г) 40

Дано:

$$m(CuSO_4) = 100 \text{ г}$$

$$m(S) = ?$$

$$M(S) = 32 \text{ г/моль}$$

$$M(CuSO_4) = 160 \text{ г/моль}$$

Решение

160 г ($CuSO_4$) содержат 32 г (S)

100 г -----X

$$X = \frac{100 \cdot 32}{160} = 20 \text{ г}$$

Ответ: «б»

**Нахождение простейшей и молекулярной формулы вещества по
массовым долям элементов и молекулярной массе**

Пример 8. Вещество, массой 1,3 г состоит из углерода (1,2 г) и водорода (0,1 г). Вывести молекулярную формулу органического вещества, если его относительная молекулярная масса равна 78.

Дано:

$$m(\text{C}) = 1,2 \text{ г}$$

$$m(\text{H}) = 0,1 \text{ г}$$

$$M(\text{C}_x\text{P}_y) = 78 \text{ г/моль}$$

$$\text{C}_x\text{P}_y = ?$$

Решение:

1) Приняв число атомов углерода в данном веществе за x , а число атомов водорода за y , составим формулу вещества (C_xP_y) и пропорцию:

$$x : y = \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{m(\text{H})}{M(\text{H})} = \frac{1,2}{12} : \frac{0,1}{1} = 0,1 : 0,1 = 1 : 1$$

Следовательно, простейшая формула вещества CH , а $M_r(\text{CH}) = 12 + 1 = 13$.

Значение молекулярной органического вещества 78, то есть в шесть раз больше молекулярной массы соответствующей простейшей формулы (13), поэтому молекулярная формула - C_6H_6 .

Ответ: Формула вещества C_6H_6

Расчеты на закон эквивалентов

Пример 9. При сгорании двухвалентного металла массой 4 г образуется 10 г оксида металла. Вычислить молярную массу эквивалента металла и его атомную массу. Назовите металл.

Дано:

$$m(\text{MeO}) = 10 \text{ г}$$

$$m(\text{Me}) = 4 \text{ г}$$

$$V(\text{Me}) = 2$$

$$M(f(\text{Me})) - ?$$

$$Ar(\text{Me}) - ?$$

Решение:

Математическое выражение закона эквивалентов

$$\frac{m(1)}{m(2)} = \frac{M(f(1))}{M(f(2))} \quad \text{Отсюда: } M(f(\text{Me})) = \frac{m(\text{Me}) \cdot M(f(\text{O}))}{m(\text{O})}$$

$$1) M(f(\text{O})) = M\left(\frac{1}{2}\text{O}\right) = 16 \cdot \frac{1}{2} = 8 \text{ г/моль}$$

$$2) m(\text{Me}) = m(\text{MeO}) - m(\text{O}) = 10 - 4 = 6 \text{ г}$$

$$3) M(f(\text{Me})) = \frac{4 \text{ г} \cdot 8 \text{ г/моль}}{6 \text{ г}} = 5,3 \text{ г/моль}$$

$$4) M(f(\text{Me})) = M\left(\frac{1}{Z} \cdot X\right) \Rightarrow$$

$$M(\text{Me}) = M(f(\text{Me}) \cdot V(\text{Me})) = 5,3 \text{ г/моль} \cdot 2 = 10,6 \text{ г/моль}$$

$A_r(\text{Me}) = 10,6$. Такую атомную массу имеет бериллий.

Ответ: Металл бериллий.

2.3 Законы газового состояния вещества

Закон Авогадро (А. Авогадро, 1811): *В равных объемах различных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одно и то же число молекул.*

Следствие I. Моли различных газов при одинаковых условиях (T и P) занимают одинаковый объем, а при нормальных условиях - 22,4 л.

Молярный объем газа (V_M) - это объем одного моля газа при нормальных условиях. Молярный объем газа - это отношение объема вещества к количеству этого вещества.

$$V_M = \frac{V_0}{\nu}$$

где V_0 - объем газа при н.у.

Нормальные условия (н.у.): $T = 273^\circ\text{K}$ (0°C) и давление $P = 101,325 \text{ кПа}$ (1 атм. или 760 мм. рт. ст.).

Следствие II. Плотности газов, при одинаковых условиях (T и P), относятся как их молярные массы: $\frac{\rho(1)}{\rho(2)} = \frac{M(1)}{M(2)} = D_{2(1)}$

где $\rho(1)$ и $\rho(2)$ – плотности газов;

$M(1)$ и $M(2)$ – молярные массы газов;

$D_{2(1)}$ - относительная плотность первого газа по второму.

$$\text{Например: } D_{\text{H}_2}(X) = \frac{M(X)}{M(\text{H}_2)}, \quad D_{\text{возд}}(X) = \frac{M(X)}{M(\text{возд})}$$

Закон Гей – Люссака: При постоянном давлении объем газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре (T):

$$V_1/T_1 = V_2/T_2 \quad \text{или} \quad V/T = \text{const}$$

Закон Бойля – Мариотта: При постоянной температуре давление, производимое данной массой газа, обратно пропорционально объему газа:

$$P_2/P_1 = V_1/V_2 \quad \text{или} \quad PV = \text{const}$$

Зависимость между объемом газа, давлением и температурой можно выразить **общим уравнением**, объединяющим законы Бойля – Мариотта и Гей-Люссака

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0},$$

где P_0 , V_0 , T_0 – давление, объем газа и температура при нормальных условиях ($P_0 = 101,325$ кПа, $T_0 = 273$ К).

Для вычисления объема газа по известной его массе (или наоборот) используют уравнение Менделеева – Клапейрона:

$$PV = nRT \quad \text{или} \quad PV = \frac{m}{M} \cdot RT, \Rightarrow M = \frac{mRT}{PV}$$

где n – число молей газа; m – его масса, г;

M – молярная масса газа, г/моль;

R – универсальная (молярная) газовая постоянная, равна $8,31$ Дж·моль⁻¹ К⁻¹

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задачи на следствия закона Авогадро

Пример 1. Какой объем в литрах займут 0,2 г водорода при нормальных условиях?

- а) 22,4 б) 1,12 в) 2,24 г) 11,2

Дано:

$$m(\text{H}_2) = 0,2 \text{ г (н.у.)}$$

$$V_0(\text{H}_2) = ?$$

$$M(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль}$$

Решение:

$$1. \quad v = \frac{m}{M} \quad v(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} = \frac{0,2}{2} = 0,1 \text{ моль}$$

$$2. \quad v = \frac{V_0}{V_M} \Rightarrow V_0(\text{H}_2) = v(\text{H}_2) \cdot V_M = 0,1 \cdot 22,4 = 2,24 \text{ л}$$

Ответ: «в».

Пример 2. Масса 1 л газа при нормальных условиях 0,089 г. Его молярная масса в г/моль равна:

- а) 12 б) 11 в) 20 г) 22

Дано:

$$m(\text{газа}) = 0,089 \text{ г}$$

$$V_0(\text{газа}) = 1 \text{ л}$$

$$M(\text{газа}) = ?$$

Решение:

$$1. \quad v = \frac{V_0}{V_M}; \quad v(\text{газа}) = \frac{1 \text{ л}}{22,4 \text{ л}} = 0,0446 \text{ моль}$$

$$2. \quad v = \frac{m}{M} \Rightarrow M = \frac{m}{v}; \quad M(\text{газа}) = \frac{0,089 \text{ г}}{0,0446 \text{ моль}} = 2 \text{ г}$$

Ответ: «а»

Пример 3. Чему равна плотность SO_2 г по водороду?

- а) 8 б) 16 в) 24 г) 32

Дано:

$$\text{SO}_2$$

$$D_{\text{H}_2}(\text{SO}_2) = ?$$

Решение:

$$M(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль}, \quad M(\text{SO}_2) = 64 \text{ г/моль}$$

$$D_{\text{H}_2}(\text{SO}_2) = \frac{M(\text{SO}_2)}{M(\text{H}_2)}; \quad D_{\text{H}_2}(\text{SO}_2) = \frac{64}{2} = 32$$

Ответ: «г»

Вычисление массы эквивалентного объема газа

Пример 4. Объем в литрах одного моля эквивалентов кислорода равен:

а) 5,6

б) 11,2

в) 22,4

г) 2,24

Дано:

Решение:

$$\underline{v(\text{O}_2) = 1 \text{ моль}}$$

$$V(f(\text{O}_2)) = ?$$

$$M(\text{O}) = 16 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{O}_2) = 32 \text{ г/моль}$$

$$1. M(f(\text{O})) = M\left(\frac{1}{Z}\text{O}\right) = \frac{1}{2} \cdot 16 = 8 \text{ г/моль}$$

$$2. 32 \text{ г O}_2 \text{ занимают объем } 22,4 \text{ л}$$

$$8 \text{ г} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad X \quad X = \frac{22,4 \cdot 8}{32} = 5,6 \text{ л}$$

$$V(f(\text{O}_2)) = 5,6 \text{ л}$$

Ответ: «а»

Определение молярной массы вещества в газообразном состоянии

Пример 5. Неизвестное вещество массой 1,215 г, будучи переведенным в газообразном состоянии при температуре 300 К и давлении $0,99 \cdot 10^5$ Па, занимает объем 375 мл. Определите его молярную массу.

Дано:

Решение:

$$m(\text{газа}) = 1,215 \text{ г}$$

$$T = 300 \text{ К}$$

$$P = 0,99 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$\underline{V(\text{газа}) = 375 \text{ мл}}$$

$$M(\text{газа}) = ?$$

1. По уравнению Менделеева – Клапейрона:

$$PV = \frac{m}{M} \cdot RT$$

$$M(\text{газа}) = \frac{1,215 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot 8,3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 300 \text{ К}}{0,99 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 375 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3} =$$

$$= 8,15 \cdot 10^{-2} \text{ кг/моль} = 0,0815 \text{ кг/моль} = 81,5 \text{ г/моль}$$

Ответ: $M(\text{газа}) = 81,5 \text{ г/моль}$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Дано 1,6 моль оксида углерода (IV).

Вычислить: а) массу указанного числа молей вещества; б) количество молекул в указанном числе молей вещества; в) массу одной молекулы вещества.

Ответ: а) 70,4 г; б) $9,6 \cdot 10^{23}$ молекул, в) $7,3 \cdot 10^{23}$ г.

2. Дано 1,5 моль метана. Рассчитайте: а) объем при нормальных условиях; б) массу; в) относительную плотность по воздуху и водороду.

Ответ: а) 33,6 л; б) 24 г в) 0,55 и 8

3. Найти молярную массу вещества, зная, что 380 мл его паров при 97°C и давление 98,66 кПа имеют массу 1,9 г.

Ответ: 156 г/моль

4. Определить молекулярную формулу вещества, содержащего 24,24% С, 4,05% Н, 71,71% Cl, если его плотность по воздуху 3,42.

Ответ: $C_4H_{10}O_2$

5. Олово образует два оксида. Первый содержит 78,85, второй – 88,2% олова. Вычислить молярные массы эквивалентов металла в соединениях.

Ответ: 29,83 г/моль и 59,80 г/моль

6. Вычислить молярные массы эквивалентов H_3AsO_4 при реакциях обмена, в результате которых образуются кислые и нормальные соли.

Ответ: 142 г/моль, 71 г/моль, 47,33 г/моль.

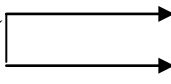
РАЗДЕЛ I. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Глава 3. Строение атома и периодическая система

Студент должен уметь:

1. Называть элементы s,-p,-d,-f- электронных семейств и особенности распределения их валентных электронов.
2. Изображать электронные и электронно-графические формулы атомов в основном и возбужденном состояниях.
3. Давать характеристику атома и его соединениям по положению элемента в периодической системе.

Атом – наименьшая химически неделимая частица химического элемента, сохраняющая все его свойства.

Состав атома  Ядро [протоны (${}^1_+p$) и нейтроны (${}^1_0n$)]
Электроны ($\bar{e}$)

Атомный номер равен числу протонов (Z) в атомном ядре. Атомная масса, т.е. массовое число (A), равно суммарному числу протонов и нейтронов (N) в атомном ядре ($A=Z+N$). Число электронов равно числу протонов, так как атом электронейтрален. Например, в атоме хлора (${}^{35}_{17}\text{Cl}$) электронов-17, протонов-17, нейтронов-18 ($35-17$). Его атомная формула: ${}^{35}_{17}\text{Cl}(17p^+, 18n^0)17\bar{e}$.

При химических реакциях ядра атомов не изменяются, поэтому химические свойства элементов полностью определяются свойствами электронов, которые в атоме образуют **электронные слои** или **оболочки**, или иначе – **энергетические уровни**. Число энергетических уровней, подуровней и орбиталей на подуровне в атоме, а также предельная ёмкость уровней определяются на основании значений квантовых чисел:

Предельная ёмкость уровней

Номер энергетического уровня	1	2	3	4
Буквенное обозначение уровня	K	L	M	N
Буквенное обозначение подуровня	s	s, p	s, p, d	s, p, d, f
Число электронов на подуровне	2	2,6	2,6,10	2,6,10,14
Число электронов на уровне	2	8	18	32

В зависимости от того, какой подуровень завершается, все элементы периодической системы делятся на четыре электронных семейства:

s- элементы – элементы групп IA, IIA, водород и гелий;

p- элементы – элементы групп IIIA–VIIIA, кроме водорода и гелия;

d- элементы – элементы побочных подгрупп;

f- элементы – лантаноиды и актиноиды.

В периодической системе **номер периода** указывает на число энергетических уровней, заполняемых электронами у атома данного элемента, а **номер группы** – на число валентных электронов.

У s- и p-элементов (элементов главных подгрупп) завершается последний энергетический уровень. Все валентные электроны у них находятся на последнем уровне. Их число равно номеру группы.

У d-элементов (элементов побочных подгрупп) завершается предпоследний энергетический уровень. На последнем уровне у них, как правило, находится два электрона. Валентные электроны располагаются на последнем уровне (2) и на завершаемом d-подуровне предпоследнего уровня (остальные).

Запись распределения электронов в атоме по уровням и подуровням получила название **электронной конфигурации элемента** или **электронной формулы**. В электронной формуле номер уровня указывается цифрой, номер подуровня – буквой (s, p, d, f), а число электронов на подуровне – в виде

степени, например, $[_5\text{B}] 1s^2, 2s^2, 2p^1$. При графическом изображении электронную орбиталь обозначают квадратиком $\square$,

а электроны на них – стрелочками $\downarrow$ или $\uparrow$.

Характеристику атома элемента по его положению в периодической системе (ПС) осуществляют по следующему плану:

1. Записывают атомную формулу элемента с указанием числа протонов, нейтронов, электронов.
2. Указывают принадлежность элемента к электронному семейству.
3. Составляют схему электронного строения (графическая схема, схема распределения электронов по уровням).
4. Записывают полную и сокращенную электронные формулы.
5. Указывают графические электронные формулы валентных уровней основного и возбужденного состояний атома.
6. Записывают формулы высших оксидов и гидроксидов и указывают их характер.
7. Приводят формулу водородного соединения.

Свойства химических элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от зарядов их атомных ядер (*современная формулировка Периодического закона*).

Причина периодичности заключается в периодическом изменении строения внешних электронных слоев атомов.

Периодическая таблица – это графическое, т.е. табличное отображение Периодического закона. Периодическая система основана на закономерностях, проявляемых в горизонтальных и вертикальных рядах.

Период – это горизонтальный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания протонов в ядре и начинающийся щелочным металлом, а завершающийся инертным газом. В периодах с ростом зарядов атомных ядер усиливается притяжение электронов к ядру. Поэтому атомные радиусы

уменьшаются и возрастает способность атомов принимать электроны и усиливаются неметаллические (окислительные) свойства, а металлические (восстановительные) свойства ослабевают.

Группа – это ряд элементов, характеризующихся одинаковым количеством валентных электронов. В группе возрастает число энергетических уровней, увеличиваются размеры атомов и внешние электроны слабее притягиваются к ядру. Это приводит к усилению способности электроны отдавать, т.е. к усилению металлических свойств и ослаблению неметаллических свойств.

В подгруппах находятся электронные аналоги, имеющие одинаковую конфигурацию внешних электронных слоев. В главных подгруппах (A) – s-и p-элементы, а побочных (B) – d- и f-элементы.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Характеристика атома элемента по его положению в периодической системе

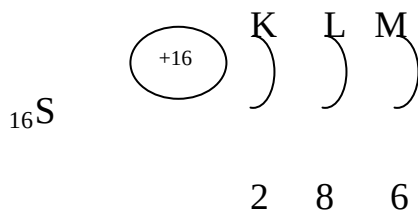
Пример 1. Дать характеристику атому элемента №16, исходя из его положения в ПС.

Элемент главной подгруппы ПС № 16 – сера, период 3, группа VI, главная подгруппа.

1. Атомная формула: ${}_{16}^{32}\text{S}$ ($16\text{ p}^+, 16\text{ n}^0$) 16 e^- .

2. Сера – p-элемент.

3. Схема распределения электронов по уровням:

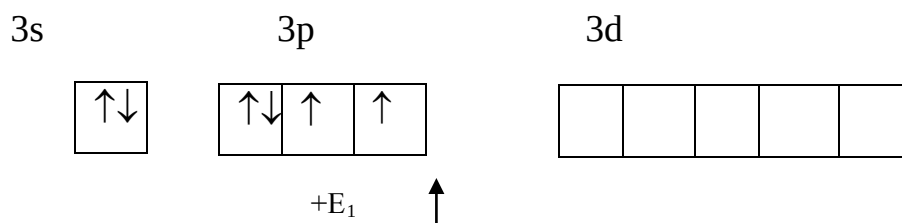


4. Электронная формула(подчеркнуты валентные электроны: $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2} \underline{3p^4}$

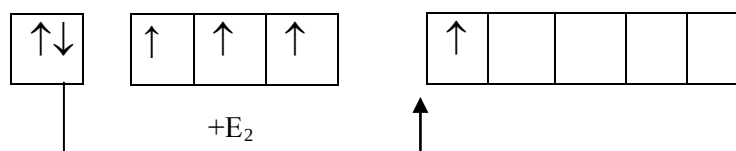
Сокращенная электронная формула: $3s^2 3p^4$

5. Графические электронные формулы валентного уровня:

Основное состояние атома, $B(S)=II$



1-ое возбужденное состояние атома, $B(S^*)=IV$



2-ое возбужденное состояние атома, $B(S^{**})=VI$



Примечания: 1) В – валентность; 2) подуровни условно расположены в одну строчку для компактности, но при этом не следует забывать, что s-подуровень лежит ближе к ядру, чем p-подуровень, а p-подуровень ближе, чем d-подуровень и т.д.

6. Поскольку сера является неметаллом, её оксиды и гидроксиды будут иметь кислотный характер. Формула высшего оксида серы $\overset{+6}{S}O_3$. Ему соответствует кислота $H_2\overset{+6}{S}O_4$.

7. Формула водородного соединения: H_2S

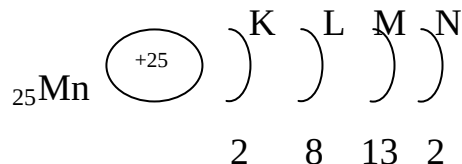
Пример 2. Исходя из положения в ПС дать характеристику атому элемента №25

Элемент побочной подгруппы ПС №25– марганец, период 4, группа VI, побочная подгруппа.

1. Атомная формула: ${}^{55}_{25}\text{Mn}$ (25 p^+ , 30 n^0) 25 e^- .

2. Марганец – **d-элемент**

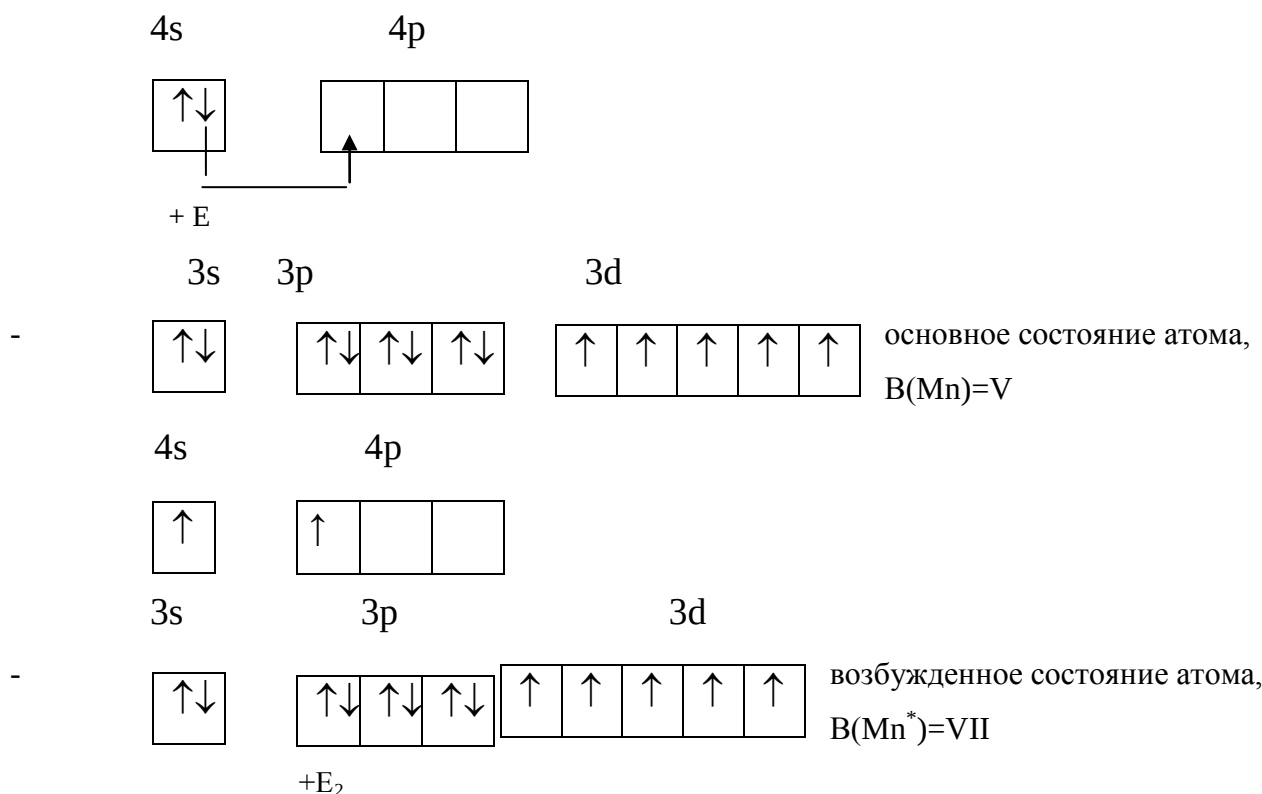
3. Схема распределения электронов по уровням:



4. Электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

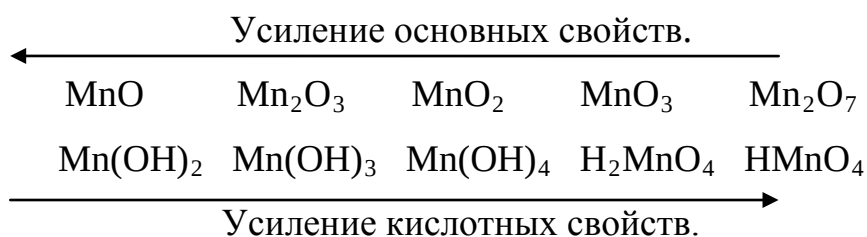
Сокращенная электронная формула: $4s^2 3d^5$

5. Графические электронные формулы валентных уровней



6. Марганец является переходным металлом (занимает положение между электроположительными s-элементами и электроотрицательными p-элементами). Оксиды и гидроксиды переходных элементов в низших степенях

окисления проявляют обычно основные свойства, в высших – чаще кислотные или амфотерные, а в промежуточных – амфотерные.



Mn(OH)_2 является основным гидроксидом, Mn(OH)_4 – амфотерным, а HMnO_4 – сильная кислота.

7. Отрицательные степени проявляют и образуют водородные соединения элементы, у которых на последнем электронном уровне более 3-х электронов, а у марганца два электрона. Поэтому марганец водородного соединения не образует.

Определение места элемента в ПС по его электронной конфигурации

Пример 3. Сращённая электронная формула атома одного элемента $4s^2 4p^3$, а другого $5d^2 6s^2$. Атомам каких элементов соответствуют данные электронные конфигурации?

Решение:

Сокращённая электронная формула	$4s^2 4p^3$	$6s^2 5d^2$
Номер периода	4	6
Номер группы	5	4
Подгруппа	Главная	Побочная
Элемент	Мышьяк (As)	Гафний (Hf)

Электронные формулы ионов

Пример 4. Число электронов на внешнем уровне у иона Sn^{2+} равно:

- а) 0 б) 1 в) 2 г) 4

Решение: Здесь следует учесть, что ион Sn^{2+} образуется из атома олова в результате отдачи 2-х электронов ($\text{Sn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{+2}$). Сокращённая электронная формула атома олова $5s^2 5p^2$. Следовательно, на внешнем энергетическом уровне у атома олова два электрона. Правильный ответ «в».

Химические свойства элементов и их соединений.

Пример 5. Металлические свойства убывают в ряду элементов:

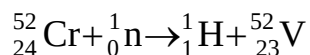
- а) C, Si, Ge б) B, Be, Li в) Na, Mg, Al г) Li, Na, K

Решение: С увеличением порядкового номера в периоде металлические свойства ослабевают, а с увеличением порядкового номера в группе металлические свойства усиливаются. Поэтому правильным будет ответ «в», в котором приведены последовательно элементы III периода. В вариантах «а» и «г» наблюдается усиление металлических свойств (элементы главных подгрупп IV и I групп), а в варианте «б» приведены элементы одного периода, но в соответствии с уменьшением порядкового номера.

Составление уравнений ядерных реакций

Пример 6. Вычислите число нейтронов в ядре атома элемента, образовавшегося при реакции: ${}^{52}_{24}\text{Cr} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^1_1\text{H} + \dots$

Решение: В уравнениях ядерных реакций суммарные массовые числа и суммарные атомные номера реагентов и продуктов должны быть одинаковыми. В данном случае 53 и 24 соответственно:



ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. В результате бомбардировки ядра $^{10}_5\text{Be}$ α -частицами оно превращается в ядро $^{13}_7\text{N}$. Напишите полное и сокращённое уравнения ядерной реакции. Какая вторичная частица выделяется в результате этой реакции?
2. Какой из подуровней 4f или 5d будет заполняться раньше?
3. В структуре электронных оболочек атомов элементов имеются конфигурации: а) $6p^3$; б) $5f^2$; в) $3d^5$; г) $3d^5 4s^2$; д) $4s^2 4p^5$.
К каким электронным семействам относятся эти элементы? Напишите их полные электронные формулы. Назовите их.
4. Составьте электронно-графические схемы ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Чем можно объяснить особую устойчивость электронной конфигурации Fe^{3+} ?
5. Общей формуле $\text{Э}_2\text{O}_7$ соответствует высший оксид элемента, атом которого имеет сокращённую электронную формулу:
а) $3s^2 3p^2$ б) $3s^2 3p^4$ в) $3s^2 3p^5$ г) $3s^2 3p^3$
6. Электронная формула внешнего уровня $5s^2$ соответствует иону:
а) Mg^{2+} б) Sn^{3+} в) Sn^{2+} г) Fe^{3+}
7. Атомные радиусы уменьшаются в ряду элементов:
а) N, O, F б) K, Rb, Cs в) As, Ge, Ga г) Zn, Cd, Hg

Глава 4. Химическая связь и строение молекул

Студент должен уметь:

1. Определять тип химической связи между атомами и объяснять механизм её образования.
2. Определять виды связи (полярная и неполярная, одинарная и кратная, σ и π).
3. Составлять электронные схемы молекул.
4. Определять тип гибридизации атомных орбиталей указанного атома в молекуле и геометрическую форму молекулы.

Многие физические и все химические свойства веществ определяются типом химической связи. Атомы, не обладающие завершённым уровнем, находятся в неустойчивом энергетическом состоянии. Поэтому основной *движущей силой*, приводящей к образованию химической связи, является стремление атомов к завершению внешнего уровня. Осуществляется это за счёт передачи электронов одного атома другому, либо путём их обобществления.

Квантовая химия описывает химическую связь как результат электростатического взаимодействия между валентными электронами и положительно заряженными ядрами атомов. При образовании химической связи происходит перекрывание электронных облаков связывающихся частиц, которое сопровождается уменьшением полной энергии системы.

Основными параметрами химической связи являются ее энергия и длина. **Энергией связи** ($\Delta H_{\text{св.}}$, кДж/моль) называют ту энергию, которая выделяется при образовании одной связи между свободными атомами при получении 1 моль вещества. **Длиной связи** называют среднее расстояние между ядрами, отвечающее минимуму энергии системы. Чем больше энергия связи и меньше её длина, тем прочнее связь.

Основные типы химической связи:

а) ионная; б) ковалентная; в) металлическая.

Ионная связь возникает за счёт электростатического притяжения между катионом и анионом, которые образуются в результате отдачи и принятия электронов.

Ковалентная связь осуществляется посредством общей электронной пары (или пар), принадлежащей обоим атомам, которая может быть получена двумя способами:

1. Каждый из атомов отдаёт на образование общей электронной пары по одному электрону (*обменный механизм образования связи*). Обменная связь может быть *полярной* и *неполярной*.

2. Один атом отдаёт в общее пользование два неподелённых электрона (донор), а другой (акцептор) – для этой пары вакантную орбиталь (*донорно-акцепторный механизм образования связи*).

.

Для приблизительной оценки ионности связи используют эмпирическую зависимость ионности от разности относительных электроотрицательностей ($\Delta \text{ОЭО}$) атомов, образующих связь:

- $\Delta \text{ОЭО} > 1,7$ – преобладает ионная связь;
- $\Delta \text{ОЭО}$ от 0,5 до 1,7 – ковалентная полярная связь;
- $\Delta \text{ОЭО} < 0,5$ – ковалентная неполярная связь.

Металлическая связь характерна для металлов, атомы которых на внешнем уровне имеют мало валентных электронов (чаще 2 или 3), слабо удерживающихся в атоме, и большое количество энергетически близких свободных орбиталей. Это создаёт условия для свободного перемещения электронов по орбиталям атома. Таким образом, происходит *обобществление валентных электронов между всеми атомами кристалла*

Свойства ковалентной связи

Направленность – определенная ориентация связей в пространстве.

Связь, образованная перекрыванием АО по линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, называется σ -связью, перекрыванием АО по обе стороны линии, соединяющей ядра атомов – π -связью, а перекрыванием d -орбиталей всеми четырьмя лепестками – δ -связью (рис. 1).

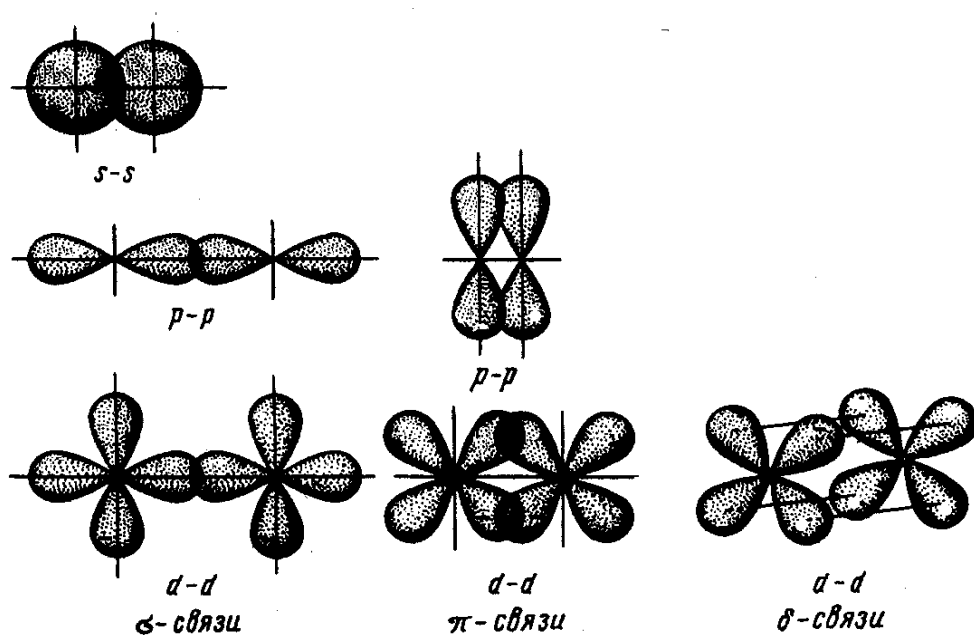


Рис. 1

Кратность – это число связей, образующихся между атомами.

$C - C$	1σ	– одинарная связь.	
$C = C$	$1\sigma + 1\pi$	– двойная	} кратные связи
$C \equiv C$	$1\sigma + 2\pi$	– тройная	

Полярность связи – степень смещения центра тяжести электронных облаков связывающих электронов в сторону более электроотрицательного атома.

Гибридизация атомных орбиталей

Гибридизацией называется процесс взаимодействия различных по форме и энергии валентных орбиталей, приводящий к образованию новых «смешанных» (или гибридных) орбиталей, которые одинаковы по форме и энергии. Гибридизации подвергаются орбитали одного и того же атома разных, но близлежащих подуровней (близких по энергии). Химические связи с участием гибридных орбиталей прочнее, чем связи, образованные простыми

орбиталями, так как гибридные орбитали более полно перекрываются с облаками взаимодействующих атомов.

В зависимости от вида и числа атомных орбиталей, вступающих в гибридизацию, различают несколько типов гибридизации. Наиболее распространены sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизации. Возможны также гибридизации с участием d - и f -орбиталей атома. Каждому типу гибридизации соответствует определенная структура орбиталей и молекул.

Типы гибридизации

Тип молекулы	Тип гибридизации	Геометрическая форма	Примеры
AB_2	sp	линейная	BeF_2 , CO_2
AB_3	sp^2	тригональная	BF_3 , SO_3
AB_4	sp^3	тетраэдрическая	CH_4 , CCl_4
AB_5	sp^3d	бипирамидальная	PF_5
AB_6	sp^3d^2	октаэдрическая	SiF_6

Основные положения метода молекулярных орбиталей (ММО)

1. Молекула рассматривается как единая система ядер и электронов, а не как совокупность атомов, сохраняющих некоторую индивидуальность.
2. Подобно тому, как электроны в атомах располагаются на АО (s , p , d , f), общие электроны в молекуле располагаются на молекулярных орбиталях (МО). Их обозначают латинскими буквами σ (сигма), π (пи), δ (дельта), ϕ (фи).
3. Существует несколько приближенных методов расчета молекулярных орбиталей. Наиболее простой из них называется *методом линейной комбинации атомных орбиталей* (МЛК АО). С точки зрения этого метода молекулярную орбиталь рассматривают как линейную комбинацию соответствующих АО.

4. В образовании молекулярной орбитали участвуют те АО, которые имеют близкую по величине энергию и приблизительно одинаковую симметрию относительно оси связи.
5. При взаимодействии двух АО в результате их линейной комбинации образуется две МО. Молекулярную орбиталь, которая образуется при сложении волновых функций АО, когда электронная плотность в области между ядрами возрастает называют *связывающей*. Ее энергия ниже энергии исходных АО. Молекулярную орбиталь, получаемую в результате вычитания с пониженной электронной плотностью (большей энергией) называют *разрыхляющей*.
6. Число всех образовавшихся МО равно сумме АО исходных атомов.
7. Каждая МО характеризуется набором квантовых чисел. Заполнение МО электронами подчиняется всем законам заполнения АО.
8. Молекулы образуются лишь в том случае, если число электронов на связывающих орбиталях превышает их число на разрыхляющих орбиталях.
9. В методе МО вместо кратности связи, используемой в методе валентных связей, вводится понятие *порядка связи*, который равен разности между числом электронов, находящихся на связывающих орбиталях ($N_{св}$) и числом электронов на разрыхляющих орбиталях (N_p), деленной на 2:

$$n = \frac{N_{св} - N_p}{2}$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Определение типа связи, составление электронных схем молекул и ионов

Пример 1. Определите типы связей в следующих молекулах: Cl_2 , AsH_3 , H_2S , NaCl . Составьте их электронные схемы.

Решение: На основании таблицы 2 Приложения вычислим разности относительных электроотрицательностей ($\Delta\text{ОЭО}$) атомов, образующих связи в данных молекулах:

Cl_2 $\Delta\text{ОЭО}(\text{Cl}-\text{Cl}) = 3,0 - 3,0 = 0$ – ковалентная неполярная ($< 0,5$)

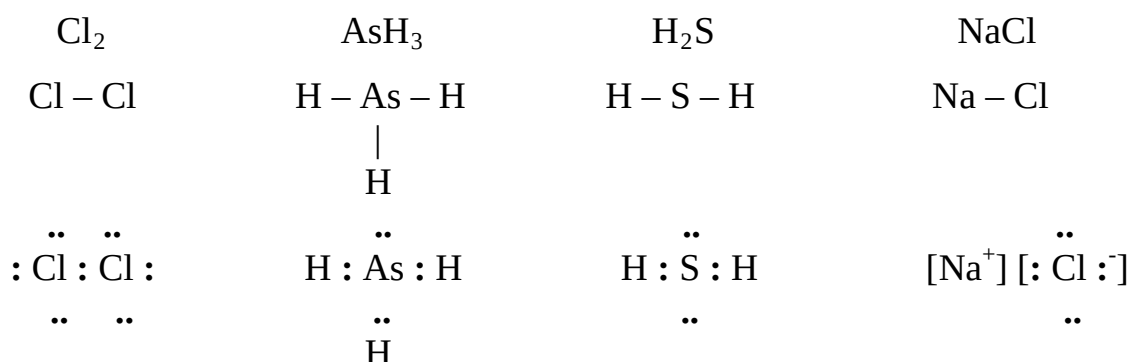
AsH_3 $\Delta\text{ОЭО}(\text{H}-\text{As}) = 2,1 - 2,0 = 0,1$ – ковалентная неполярная ($< 0,5$)

H_2S $\Delta\text{ОЭО}(\text{S}-\text{H}) = 3,0 - 2,1 = 0,9$ – ковалентная полярная ($> 0,5$, но $< 1,7$)

NaCl $\Delta\text{ОЭО}(\text{Cl}-\text{Na}) = 3,0 - 0,9 = 2,1$ – ионная ($> 1,7$)

Электронные схемы молекул:

Сначала составим графические схемы молекул, а затем электронные:



Пример 2. Какая из ковалентных связей $\text{H} - \text{N}$, $\text{H} - \text{S}$, $\text{H} - \text{Te}$, – наиболее полярна?

Решение: По данным таблицы 2 Приложения вычислим разность электроотрицательностей для этих связей ($\Delta\text{ОЭО}$):

$$\text{ОЭО}(\text{H}) = 2,1, \text{ОЭО}(\text{N}) = 3,0, \Delta\text{ОЭО}(\text{N}-\text{H}) = 3,0 - 2,1 = 0,9$$

$$\text{ОЭО}(\text{H}) = 2,1, \text{ОЭО}(\text{S}) = 2,5, \Delta\text{ОЭО}(\text{S}-\text{H}) = 2,5 - 2,1 = 0,4$$

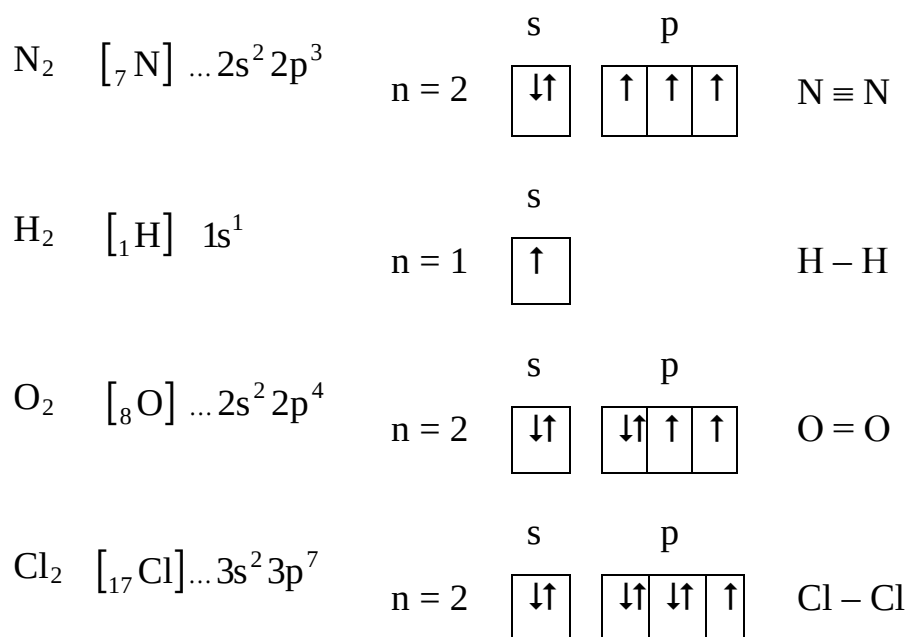
$$\text{ОЭО}(\text{H}) = 2,1, \text{ОЭО}(\text{Te}) = 2,1, \Delta\text{ОЭО}(\text{Te}-\text{H}) = 2,1 - 2,1 = 0$$

Чем больше разность электроотрицательностей соединяющихся атомов, тем более полярна связь. Наиболее полярной является связь N – H ($\Delta\chi = 0,9$).

Определение количества связей в молекулах и вида орбиталей, принимающих участие в образовании связи

Пример 3. В каких молекулах (N_2 , H_2 , O_2 , Cl_2) в образовании связей участвует одна электронная пара? Какие орбитали атомов перекрываются при образовании связи?

Решение: Составим графические схемы молекул, исходя из числа неспаренных электронов.



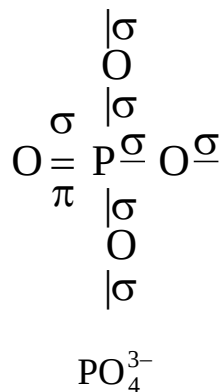
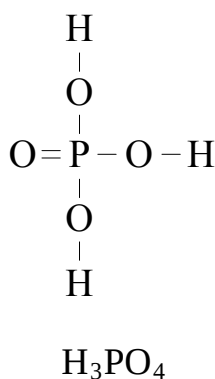
Одинарные связи в молекулах H_2 и Cl_2 . В молекуле H_2 при образовании связи перекрываются s-орбитали, а в молекуле Cl_2 – p-орбитали.

Пример 4. Сколько σ - и π - связей в ионе PO_4^{3-} ?

Решение: PO_4^{3-} – кислотный остаток фосфорной кислоты. Поэтому сначала определим степень окисления кислотообразующего элемента (фосфора) по известной степени окисления кислорода (–2).

$$\text{PO}_4^{3-} \quad x + (-2 \cdot 4) = -3 \quad x = 8 - 3 = +5$$

Составим графические формулы кислоты и кислотного остатка:



В кислотном остатке 7 σ -связей и 1 π -связь.

Определение типа гибридизации электронных облаков и пространственной структуры молекулы

Пример 5. Определите тип гибридизации атомных орбиталей бора в молекуле BCl_3 . Изобразите геометрическую формулу этой молекулы.

Решение: Запишем для бора сокращенную электронную формулу и электронно-графическую формулу для возбужденного состояния:

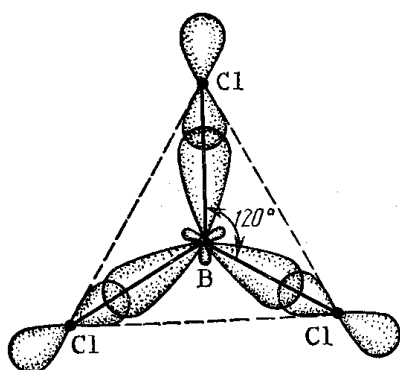
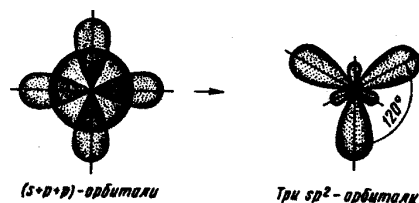
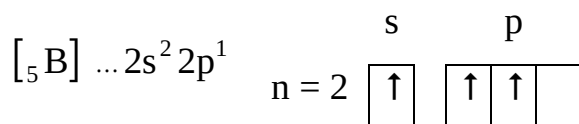


Рис. 2

Гибридизации подвергаются одна s-орбиталь и две p-орбитали бора. Тип гибридизации – sp^2 . Следовательно, при образовании молекулы BCl_3 три гибридных орбитали бора взаимодействуют с p-орбиталями хлора. Молекула BCl_3 имеет форму плоского треугольника (рис. 2).

Вычисление длины связи

Пример 6. Рассчитайте длину связи в молекуле HBr, если междурядные расстояния в молекулах H₂ и Br₂ соответственно равны $0,74 \cdot 10^{-10}$ и $2,28 \cdot 10^{-10}$.

Решение: Приблизительно оценить длину ковалентной связи в молекуле можно по формуле:

$$d_{A-B} = \frac{d_{A-A} + d_{B-B}}{2},$$

где d_{A-B} – длина связи в молекуле АВ;

d_{A-A} и d_{B-B} – междурядные расстояния в молекулах А и В.

Длина связи Н – Br равна:

$$d_{H-Br} = \frac{d_{H_2} + d_{Br_2}}{2} = \frac{(0,74 + 2,28) \cdot 10^{-10}}{2} = 1,51 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Вычисление дипольного момента молекулы

Пример 7. Длина диполя молекулы HCl равна $0,23 \cdot 10^{-8}$ см. Вычислить дипольный момент молекулы.

Решение: Полярность молекулы характеризуется величиной дипольного момента μ :

$$\mu = q \cdot l,$$

где q – заряд электрона ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл);

l – длина диполя, м.

$$l_{(HCl)} = 0,23 \cdot 10^{-8} \text{ см или } 2,3 \cdot 10^{-11} \text{ м.}$$

$$\mu = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 2,3 \cdot 10^{-11} = 3,43 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

Дипольные моменты обычно измеряют в Дебаях (Д).

$$1\text{Д} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м.}$$

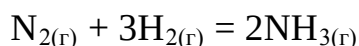
$$\mu = \frac{3,43 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}}{3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}} = 1,03\text{Д} .$$

Вычисление энтальпии реакции по энергиям химических связей

Пример 8. Вычислить тепловой эффект химической реакции синтеза аммиака (изменение энтальпии реакции), исходя из энергии химических связей реагентов и продуктов реакции.

Решение: Химическая связь $N \equiv N$ $H - H$ $N - H$

$\Delta H_{\text{св.}}^0$, кДж/моль 946 436 391



При образовании химической связи энергия выделяется, а на разрыв химической связи требуются затраты энергии. Для разрыва химической связи в одном моле молекул N_2 и в трех молях молекул H_2 требуется 2254 кДж:

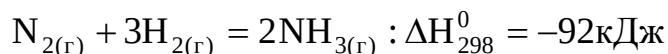
$$\Delta H_{\text{разр.св.}} = 1 \text{ моль} \cdot 946 \text{ кДж/моль} + 3 \text{ моль} \cdot 436 \text{ кДж/моль} = 2254 \text{ кДж.}$$

В каждой молекуле NH_3 три связи $N - H$. Следовательно, при образовании связей в двух молях молекул NH_3 выделится 2346 кДж.

$$\Delta H_{\text{обр.св.}} = 2 \text{ моль} \cdot (3 \cdot 391 \text{ кДж/моль}) = 2346 \text{ кДж.}$$

$$\Delta H_{\text{р-ии}} = \Delta H_{\text{разр.св.}} - \Delta H_{\text{обр.св.}}$$

$$\Delta H_{\text{р-ии}} = 2254 - 2346 = -92 \text{ кДж}$$



Описание молекулы сложного вещества с помощью ММО

Пример 9. Нарисуйте энергетическую диаграмму молекулы B_2 по методу молекулярных орбиталей (ММО), определите порядок связи.

Решение:

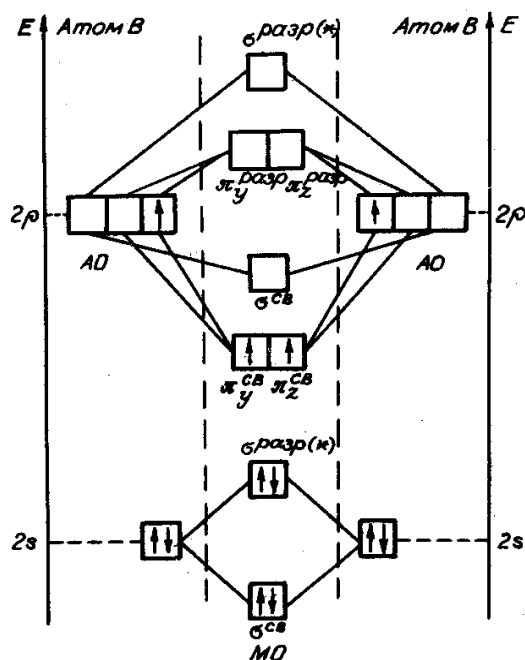


Рис. 3

Энергетическая диаграмма B_2 должна включать в себя молекулярные орбитали, происходящие из 2s- и 2p-уровней изолированных атомов бора.

$$B_2 \left[(\sigma^{cb} 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi^{cb} 2p_y)^1 (\pi^{cb} 2p_z)^1 \right].$$

Порядок связи (n), который равен половине разности числа электронов на связывающих ($N_{cb.}$) и разрыхляющих (N_p) орбиталях:

$$n = \frac{N_{cb.} - N_p}{2}$$

Примечание: Так как энергия $\sigma 1s$ и $\sigma^* 1s$ взаимно компенсируют друг друга, то они не участвуют в образовании химической связи и называются внутренними несвязывающими молекулярными орбиталями, поэтому в сокращенной записи могут либо не записываться, либо иметь условные обозначения, например К.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Определите тип связей в молекулах: HBr , CCl_4 , NH_3 , J_2 . Укажите для каждой связи направление смещения общей электронной пары.

2. Ковалентная полярная связь осуществляется в соединении:

- а) SO_2 б) H_2Se в) CaO г) CS_2

Ответ: «а»

3. Наиболее прочная связь в молекуле:

- а) O_2 б) H_2 в) N_2 г) Cl_2

Ответ: «в»

4. Молекула CO_2 содержит связи:

- а) 1 σ и 1 π б) 2 σ и 2 π в) 3 σ и 1 π г) 4 σ

Ответ: «б»

5. Сколько валентных электронов атомов олова и хлора в сумме участвуют в образовании химической связи в молекуле SnCl_4 ?

- а) 2 б) 4 в) 6 г) 8

Ответ: «г»

6. Р-орбитали перекрываются в молекуле:

- а) H_2S б) H_2 в) Cl_2 г) CO

Ответ: «в»

7. Изобразите электронные схемы следующих частиц: CS_2 , CO_3^{2-} , O_2 .

8. Дипольный момент молекулы NO равен 0,16 D. Вычислите длину диполя молекулы NO .

Ответ: $0,033 \cdot 10^{-10} \text{ м}$

9. Центральный атом имеет sp^3 -гибридизацию в молекуле:

- а) PCl_3 б) BeCl_2 в) BF_3 г) CCl_4

10. Изобразите энергетическую схему образования молекулы F_2 по методу МО. Сколько электронов находится на связывающих и разрыхляющих орбиталях?

РАЗДЕЛ II. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Глава 5. Энергетика химических процессов

Студент должен уметь:

1. Составлять термохимические уравнения и рассчитывать на их основании:
 - а) тепловой эффект химической реакции;
 - б) массу (объем) исходных веществ или продуктов реакции по тепловому эффекту;
2. Производить расчеты изменения энтальпии, энтропии, энергии Гиббса на основании следствия закона Гесса для реакций и фазовых переходов;
3. Определять возможность самопроизвольного протекания химического процесса по значению энергии Гиббса.

5.1 Химико-термодинамические расчеты

Химическая термодинамика изучает возможность или невозможность самопроизвольного перехода системы из одного состояния в другое и энергетические эффекты этих переходов.

Термодинамическое состояние системы характеризуется с помощью нескольких **термодинамических функций** состояния системы: внутренняя энергия (U); энтальпия (H); энтропия (S); свободная энергия Гиббса (G);

Энтальпия характеризует запас энергии данного вещества при заданных давлении и температуре. Абсолютное значение энтальпии измерению не поддается; определяется лишь изменение энтальпии (ΔH). Изменение энтальпии равно тепловому эффекту химической реакции, протекающей в изобарно-изотермических условиях ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$), но имеет противоположный знак: $\Delta H = -Q$.

Стандартная энтальпия образования соединения (ΔH_{298}^0 , кДж/моль) равна изменению энтальпии реакции образования 1 моль соединения из

простых веществ устойчивых при стандартных условиях. Энтальпия образования простого вещества равна нулю для определенного фазового состояния вещества.

Энтропия – мера степени хаотичности, беспорядка (неупорядоченности) системы. Зависит от температуры: при абсолютном нуле (0 К) энтропия системы равна нулю (идеальная упорядоченность кристалла).

Стандартная энтропия (S_{298}^0 , Дж/моль·К) – это энтропия 1 моль вещества в его стандартном состоянии. Абсолютные значения стандартных энтропий для многих веществ (простых и сложных) измерены и известны.

Свободная энергия Гиббса (или изобарно-изотермический потенциал) (ΔG_{298}^0 , кДж/моль) является мерой устойчивости реакционной системы в изобарно-изотермических условиях ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$). Абсолютные значения энергий Гиббса не могут быть измерены. Измерены только ΔG .

Стандартная энергия образования соединения (ΔG_{298}^0) равна изменению энергии Гиббса при образовании 1 моль соединения из простых веществ устойчивых при стандартных условиях.

Значения ΔH_{298}^0 , S_{298}^0 , ΔG_{298}^0 приводятся в справочниках (имеются в приложении).

Закон Гесса: Тепловой эффект (изменение энтальпии) химической реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и продуктов и не зависит от пути, по которому идет реакция, т.е. от числа промежуточных стадий.

Следствие из закона Гесса: энтальпия химической реакции ($\Delta H_{x.p.}^0$) равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом коэффициентов при формулах этих соединений в уравнении реакции:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \sum \Delta H_{\text{прод.}}^0 - \sum \Delta H_{\text{исх.веществ}}^0$$

Энтальпии и энергии Гиббса подчиняются закону Гесса:

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = \sum S_{\text{к.прод.}}^0 - \sum S_{\text{исх.веществ.}}^0; \Delta G_{\text{х.р.}}^0 = \sum \Delta G_{\text{прод.}}^0 - \sum \Delta G_{\text{исх.веществ.}}^0$$

Возможность самопроизвольного протекания любого процесса определяется двумя факторами: энтальпийным (энергетическим) и энтропийным (структурным):

1. Если в системе энтропия не изменяется ($\Delta S = 0$), то направление процесса определяется изменением энтальпии и протекает тот процесс, при котором система переходит в состояние с меньшей энергией (экзотермическая реакция).
2. Если в химическом процессе не происходит энергетических изменений ($\Delta H = 0$) (например, система изолированная), то определять *направление процесса будет энтропия* и самопроизвольно пойдет процесс, при котором *энтропия увеличивается*.

Указанные случаи протекают редко. Чаще при химических процессах изменяются оба фактора (ΔS , ΔH). Учитывает их энергия Гиббса (ΔG):

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

ΔG – критерий термодинамической возможности самопроизвольного протекания химических реакций при изобарно-изотермических условиях ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$):

Если $\Delta G < 0$ – реакция самопроизвольно возможна;

Если $\Delta G = 0$ – система находится в равновесии;

Если $\Delta G > 0$ – возможна обратная реакция.

В состоянии равновесия (химического и фазового) $\Delta G = 0$, тогда $\Delta H - T\Delta S = 0$,

отсюда:
$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S},$$

где T – температура начала реакции.

Из выражения $\Delta H - T\Delta S = 0$ можно также записать: $\Delta H = T\Delta S \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{\Delta T}$

Последнюю формулу используют для расчета энтропий при фазовых переходах по температурам плавления ($T_{\text{пл.}}$) и температурам кипения ($T_{\text{кип.}}$):

$$\Delta S^0_{\text{пл.}} = \Delta H^0_{\text{пл.}}/T_{\text{пл.}}; \quad \Delta S^0_{\text{исп.}} = \Delta H_{\text{исп.}}/T_{\text{кип.}}$$

Расчет теплового эффекта реакции можно производить и по средней теплоемкости исходных веществ.

Теплоемкостью (C) называется количество теплоты, которую необходимо затратить для нагревания 1 т или 1 моль вещества на 1 градус (или на 1 Кельвин). В первом случае теплоемкость называют удельной и измеряют в $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, а во втором – молярной – $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Теплоемкость определяют по формуле:

$$C = Q/T.$$

В случае, когда указан температурный интервал используют величину средней теплоемкости C_p :

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{H_2 - H_1}{T_2 - T_1},$$

где H_1 – энтальпия исходных веществ;

H_2 – энтальпия продуктов реакции;

$T_2 - T_1$ – интервал температур.

Изменение средней теплоемкости ΔC_p химической реакции рассчитывают по формуле:

$$\Delta C_p = C_{p2} - C_{p1},$$

где C_{p1} – средняя теплоемкость исходных веществ;

C_{p2} – средняя теплоемкость конечных продуктов реакции.

Расчет теплового эффекта реакции (ΔH_T) при заданной температуре на основании ΔC_p :

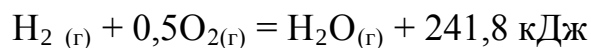
$$\Delta H_T = \Delta H^0_{298} + \Delta C_p(T - 298)$$

Термохимические уравнения – это химические уравнения, в которых указаны тепловые эффекты реакции и агрегатные состояния веществ. При

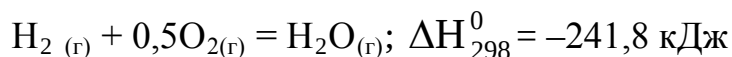
необходимости в этих уравнениях могут быть использованы дробные коэффициенты.

Формы записи термохимических уравнений:

а) термохимическая



б) термодинамическая

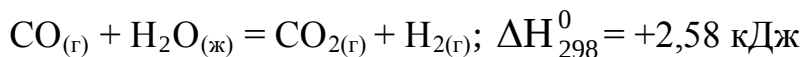


По термохимическим уравнениям можно производить расчеты, как по обычным уравнениям реакции и совершать алгебраические действия.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Расчеты по термохимическим уравнениям (ТХУ)

Пример 1. Согласно термохимическому уравнению:

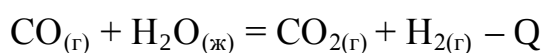


на образование 6 моль CO_2 затрачено теплоты в кДж.

а) 5,70 б) 11,4 в) 17,1 г) 34,2

Решение: Произведем расчет по термическому уравнению реакции, учитывая, что $\Delta H = -Q$.

6 моль _____ х кДж



$$x = \frac{6 \cdot 2,58}{1} = 17,1 \text{ кДж}$$

1 моль _____ 2,85 кДж

Ответ: «в»

Пример 2. При сгорании 9,3 г фосфора выделилось 229,5 кДж теплоты. Какова стандартная энтальпия образования оксида фосфора (V)?

Дано:

$$m(\text{P}) = 9,3 \text{ г}$$

$$Q = 229,5 \text{ кДж}$$

$$\Delta H^0 (\text{P}_2\text{O}_5) = ?$$

Решение

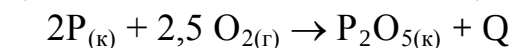
1. Определим количество фосфора по формуле $\nu = \frac{m}{M}$

$$M(\text{P}_2\text{O}_5) = 30,97 \text{ г/моль}$$

$$\nu (\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{9,3\text{г}}{30,97\text{г/моль}} = 0,3 \text{ моль}$$

2. Составим ТХУ и произведем расчет по уравнению:

$$0,3 \text{ моль} \quad \text{-----} \quad 229,5 \text{ кДж}$$



$$2 \text{ моль} \quad \text{-----} \quad X \text{ кДж}$$

$$x = \frac{2 \cdot 229,5}{0,3} = 1528,5 \text{ кДж.}$$

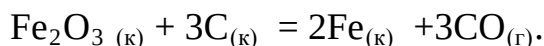
Так как $Q = -\Delta H$, а (+Q) теплота выделяется, то $\Delta H^0_{298} (\text{P}_2\text{O}_5) = -1528,5 \text{ кДж/моль}$

Ответ: $\Delta H^0 (\text{P}_2\text{O}_5) = -1528,5 \text{ кДж/моль}$

Расчеты на следствие закона Гесса

Пример 3. Вычислите ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 реакции, протекающей по уравнению $\text{Fe}_2\text{O}_3_{(\text{к})} + 3\text{C}_{(\text{к})} = 2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{CO}_{(\text{г})}$. Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 углеродом при стандартных условиях и при 1000 К?

Решение: Запишем уравнение реакции и под реагентами и продуктами укажем их стандартные энтальпии образования и энтропии, которые приведены в приложении.



$$\Delta H^0, \text{ кДж/моль} \quad -822,10 \quad 0 \quad 0 \quad -110,52$$

$$\Delta S^0, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \quad 89,96 \quad 5,69 \quad 27,2 \quad 197,9$$

1. На основании следствия закона Гесса найдем ΔH^0 и ΔS^0 реакции:

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H^0_{\text{прод.}} - \sum \Delta H^0_{\text{исх.веществ}}$$

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = [3(-110,52) + 2 \cdot 0] - [-822,10 + 3 \cdot 0] = -331,56 + 822,10 = 490,54 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = \Delta S^0_{\text{х.р.}} = \sum S^0_{\text{к.прод.}} - \sum S^0_{\text{исх.веществ.}}$$

$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = [2 \cdot 27,2 + (3 \cdot 197,91)] - [89,96 + (3 \cdot 5,69)] = 541,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 0,541 \text{ КДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

2. Энергию Гиббса при соответствующих температурах определим по формуле:

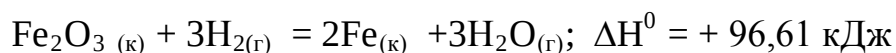
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G_{273} = 490,54 - 273 \cdot 0,541 = 342,85 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_{1000} = 490,54 - 1000 \cdot 0,541 = 50,56 \text{ кДж}$$

Ответ: реакция невозможна при стандартных условиях ($\Delta G > 0$), а при 1000 К возможна ($\Delta G < 0$).

Пример 4. Реакция восстановления Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению



Возможна ли реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии $\Delta S^0_{\text{х.р.}} = 0,1387 \text{ КДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. При какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3 ?

Решение. Вычислим энергию Гиббса по формуле: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta G = 96,61 - 298 \cdot 0,1387 = + 55,28 \text{ КДж}$$

Так как $\Delta G > 0$, то реакция при стандартных условиях невозможна; наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа (коррозия).

Найдем температуру, при которой начнется реакция, исходя из формулы:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \text{ Так как при равновесии } \Delta G = 0, \text{ то } \Delta H - T\Delta S = 0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

$$T = \frac{96,61}{0,1387} = 696,5 \text{ К}$$

Следовательно, при температуре $\approx 696,5 \text{ К}$ начнется реакция восстановления Fe_2O_3 . Иногда эту температуру называют температурой начала реакции.

Ответ: $T = 696,5 \text{ К}$

Энергетические эффекты фазовых и полиморфных превращений

Пример 5. При превращении 10 г алмаза в графит выделяется теплоты в КДж:

- а) 1,58 б) 2,36 в) 5,40 г) 6,20

Дано:

$$m(\text{C ал.}) = 10 \text{ г}$$

Q КДж – ?

$$\Delta H^0(\text{C гр.}) = 0 \text{ КДж / моль}$$

$$\Delta H^0(\text{C ал.}) = 1,897 \text{ КДж / моль}$$

$$M(\text{C}) = 12 \text{ г / моль}$$

Решение:

$$1. \Delta H^0_{\text{фазового перехода}} = \Delta H^0(\text{C гр.}) - \Delta H^0(\text{C ал.})$$

$$\Delta H^0_{\text{фазового перехода}} = 0 - 1,897 = -1,897 \text{ (КДж / моль)}$$

$$2. 12 \text{ г (C)} \text{ выделяют } 1,897 \text{ КДж тепла}$$

$$10 \text{ г (C)} \quad - \quad X \text{ КДж}$$

$$X = \frac{10 \cdot 1,897}{12} = 1,58 \text{ КДж}$$

Ответ: «а»

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. При образовании 5 г хлорида алюминия по уравнению реакции:

$\text{Al}_{(\text{к})} + 1,5\text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{AlCl}_{3(\text{г})}$ выделилось 26,1 КДж энергии. Вычислите энтальпию хлорида алюминия. (Ответ: $\Delta H^0(\text{AlCl}_3) = -696,87 \text{ КДж / моль}$)

2. При взаимодействии 1 моль металлического калия с водой выделяется 188,4 КДж теплоты. Определите, какая масса калия прореагировала, если выделилось 56,50 КДж теплоты. (Ответ: 11,7 г)

2. На основании ТХУ: $\text{H}_2\text{S} + 3/2 \text{O}_2 = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. $\Delta H^0_{298} = -562,8 \text{ КДж}$ определить объем сгоревшего сероводорода, если известно, что в результате реакции выделилось 281,4 КДж теплоты. (Ответ: 11,2 л)

4. Рассчитайте изменение энтропии реакции $\text{CS}_{2(\text{ж})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$

Будет ли эта реакция протекать самопроизвольно в изолированной системе?

Ответ: Не будет, т.к. $\Delta S^0 < 0$ (-56,36 Дж/К)

5. Вычислите ΔG реакции, протекающей по уравнению $\text{NH}_{3(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{г})}$

Может ли эта реакция при стандартных условиях протекать произвольно?

Ответ: Да ($\Delta G^0 = -92,08$ кДж)

6. Каковы изменения энтропии при плавлении льда; если $T_{\text{пл.}} = 273,16$ К, при испарении чистой воды $T_{\text{кип.}} = 373,15$ К; стандартные изменения энтальпии при этих процессах равны соответственно: $\Delta H_{\text{пл.}}^0 = 6013,5$ и $\Delta H_{\text{кип.}}^0 = 40683$ (Дж/моль).

Ответ: $\Delta S_{\text{пл.}}^0 = 22,0$ Дж/К; $\Delta S_{\text{кип.}}^0 = 109,0$ Дж/К

7. Тепловой эффект реакции: $2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}$ при 298 К равен $\Delta H_{298}^0 = -90,47$ кДж/моль. Вычислить ΔH_{1000}^0 , если удельная теплоёмкость $C_{\text{рCH}_3\text{OH}} = 15,28$ Дж·моль·К; $C_{\text{рCO}} = 28,41$ Дж·моль·К; $C_{\text{рH}_2} = 27,28$ Дж·моль·К.

Ответ: $\Delta H_{1000}^0 = -138,0$ кДж/моль.

5.2 Расчет калорийности пищи

Научной основой расчетов калорийности пищи является первый закон термодинамики: теплота подведенная к системе, расходуется только на увеличение внутренней энергии системы и на совершение его работы против внешних сил.

Живой организм является открытой термодинамической системой, которая непрерывно обменивается с окружающей средой веществом и энергией. Все биохимические процессы, происходящие в клетках живых организмов, протекают в условиях постоянства температуры и давления.

Основным источником энергии для живого организма является химическая энергия, заключенная в пищевых продуктах. Главными компонентами пищи являются белки, жиры и углеводы. Это высокомолекулярные соединения, которые имеют много слабых химических связей. Поэтому они характеризуются небольшими значениями энтропии и высокими значениями энергии Гиббса. В процессе усвоения пищи

из относительно больших молекул углеводов, жиров и белков образуются молекулы с простой структурой и более прочными атомами (CO_2 ; H_2O ; NH_3 ; $\text{CO}(\text{NH}_2)_3$ и др.). Это влечет за собой увеличение энтропии ($\Delta S > 0$), уменьшение энтальпии ($\Delta H < 0$) и энергии Гиббса ($\Delta G < 0$).

Стационарное состояние живого организма характеризуется тем, что производство энтропии, связанное с процессами усвоения пищи, компенсируется отдачей ее в окружающую среду, а убыль энергии Гиббса (в связи с протеканием необратимых химических процессов диссимиляции) восполняется за счет поступления энергии из пищевых продуктов.

Среднесуточное поступление и выделение тепловой энергии у человека представлены таблицах.

Таблица 8. Суточный приход тепловой энергии у человека

Поступление питательных веществ	Количество вещества, г	Количество, ккал
Белки	56,8	238,0
Жиры	140,0	1307,0
Углеводы	79,9	335,0
ВСЕГО	276,7	1879,0

Таблица 9. Суточное выделение энергии у человека

Расход энергии	Количество, ккал.
С поверхности тела	1374,0
С выдохнутым воздухом	43,0
С мочей и калом	23,0
На испарение воды легкими	181,0
На испарение воды кожей	227,0
Поправка к эксперименту	11,0
ВСЕГО	1859,0

Энергетические затраты человека покрываются за счет углеводов на 55 – 60%, жиров на 20 – 25%, белков на 15 – 20%.

Суточная потребность человека в энергии составляет в среднем:

- при легкой работе – 8400 – 11700 кДж или 2000 – 2800 ккал;
- умеренная работа (студенты) – 12500 – 15100 кДж или 3000 ккал;
- тяжелый физический труд – 16700 – 20900 кДж или 4500 ккал.

Основная часть энергии пищи расходуется на мускульную деятельность, обмен веществ, поддержание температуры тела.

Средний расход энергии человека составляет (кДж/мин): 6 при сидении, 10 при стоянии, 16 при ходьбе и 40 при беге.

Процесс усвоения пищи в организме схож с горением. Большая часть продуктов превращается в тепло (энергию), CO_2 и H_2O . Удельная теплосмкость сгорания пищи получила название *калорийность*. Калорийность определяют в специальном приборе калориметре, в котором легко учитывается выделение тепла. В калориметре при сгорании 1 г углеводов выделяется в среднем 4,3 ккал, 1 г жиров – 9,45 ккал, 1 г белков – 5,65 ккал. (При пересчете ккал в кДж следует помнить, что 1 ккал = 4,184 кДж).

Для расчета калорийности пищевых продуктов можно пользоваться данными, представленными в таблице №3 и приложении.

Таблица 10. Калорийность основных питательных веществ и их суточное потребление

Питательные вещества	Калорийность	Суточное потребление, г
Углеводы	16,5 – 17,2 кДж/г 4,0 – 4,1 ккал/г	240 – 300
Жиры	37,7 – 39,6 кДж/г 9,0 – 9,5 ккал/г	60 – 70
Белки	16,5 – 17,2 кДж/г 3,94 – 4,11 ккал/г	80 – 100
Органические кислоты	1,88 – 2,28 кДж/г	

	0,45 – 0,54 ккал/г	
--	--------------------	--

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

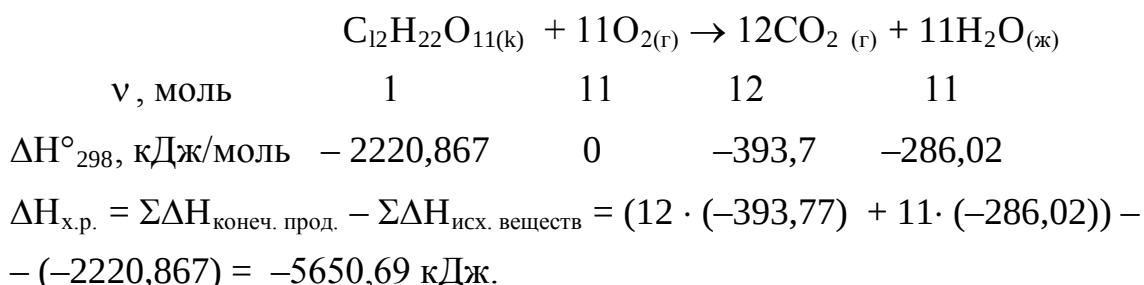
Расчет удельной калорийности

Удельную калорийность питательных веществ (Q) определяют по уравнению деструктурирования (диссимиляции) веществ в организме. Для этого рассчитывают изменение энтальпии химической реакции ($\Delta H_{x.p.}$) и делят на моль вещества.

$$Q = \Delta H_{x.p.} / \text{моль вещества.}$$

Пример 1. Определите удельную калорийность сахарозы.

Решение: Усвоение в организме человека сахарозы сводится к ее окислению.



$$M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342,3 \text{ г/моль, } (Q = 5650,69 : 342,3 = 16,5)$$

Ответ: удельная калорийность Q равна 16,5 кДж/г

Расчет калорийности пищевых продуктов

Пример 2. Рассчитайте калорийность 100 г говядины 1 категории, если масса белка равна 15,2%, масса жира – 9,9%. Калорийность белка равна 4,2 ккал/г, калорийность жира – 8,3 ккал/г.

Дано:

$$m(\text{говядины}) = 100 \text{ г}$$

$$m_b = 15,2\%$$

$$m_{ж} = 9,9\%$$

$$Q_b = 4,2 \text{ ккал/г}$$

$$Q_{ж} = 8,3 \text{ ккал/г}$$

$$Q_{100 \text{ г (говядины)}} = ?$$

$$Q(100 \text{ г говядины}) = m_b \cdot Q_b + m_{ж} \cdot Q_{ж} = 15,2 \cdot 4,2 + 9,9 \cdot 8,3 = 144,01 \text{ (ккал).}$$

Ответ: калорийность 100 г говядины составила 146,01 ккал

Решение:

Расчет количества питательных веществ для совершения механической работы

Пример 3. Рассчитайте количество сахара, необходимое бегуну, чтобы пробежать 5 км со скоростью 15 км/час, если средний расход энергии ($E_{\text{ср}}$) при беге составляет 40 кДж/мин.

Дано:

$$\ell = 5 \text{ км}$$

$$v = 15 \text{ км/час}$$

$$E_{\text{ср}} = 40 \text{ кДж/мин}$$

$$m_{\text{сахара}} - ?$$

Решение:

1) Рассчитываем количество минут, необходимое бегуну для преодоления дистанции в 5 км. Так как скорость движения равна произведению времени движения (τ) на расстояние (1), то $\tau = 1/v = 5/15 = 0,3$ часа = 20 мин.

2) Для пробега 5 км бегун расходует $20 \text{ мин} \cdot 40 \text{ кДж} = 800 \text{ кДж}$ энергии.

3) Из примера №1 возьмем значение удельной калорийности сахара (16,5) и определим его количество, необходимое для получения 800 кДж энергии:
 $800 \text{ кДж} : 16,5 \text{ кДж/г} = 48,5 \text{ г}.$

Ответ: для восполнения энергии, необходимой бегуну при преодолении 5 км со скоростью 15 км/ч достаточно 48,5 г сахара

Определение коэффициента полезного действия (КПД) превращения в организме человека химической энергии пищи в мышечную работу

Вычисление КПД (η) проводят по формуле:

$$\eta = \Delta G / \Delta H \cdot 100\%,$$

где ΔG – энергия Гиббса,

ΔH – изменение энтальпии системы.

Пример 4. Окисление глюкозы кислородом сопровождается уменьшением энергии Гиббса $\Delta G = -2880$ кДж/моль. Рассчитайте максимальный КПД данного процесса с учетом того, что только 60% энергии запасенной в глюкозе, рассеивается в виде теплоты.

Дано:

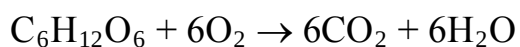
$$\Delta G = -2880 \text{ кДж/моль}$$

$$Q = 60\%$$

$$\eta = ?$$

Решение:

1. Запишем уравнение окисления глюкозы, проставим значения ΔH° реагентов и продуктов и рассчитаем ΔH° реакции.



$$v, \text{ моль} \quad \quad \quad 1 \quad \quad 6 \quad \quad 6 \quad \quad 6$$

$$\Delta H^\circ_{298}, \text{ кДж/моль} \quad -2220,867 \quad 0 \quad -393,7 \quad -286,02$$

$$\Delta H_{x.p.} = (-393,7 \cdot 6) + (-286,02 \cdot 6) - (-2220,867) = -1857,45 \text{ кДж/моль.}$$

2. Так как значение $\Delta G = -2880$ кДж/моль глюкозы соответствует 100% энергии теплоты, то на 60% тепловой энергии приходится $-1728,0$ кДж/моль ($G = -2880 \text{ кДж} - 100\%$; $X \text{ кДж} - 60\%$)

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cdot 100\% = \frac{-1728,0}{-1857,45} \cdot 100\% = 93\%.$$

Ответ: $\eta = 93\%$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Определите удельную калорийность глюкозы из соответствующего уравнения: $C_6H_{12}O_{6(к)} + 6O_{2(г)} = 6CO_{2(г)} + 6H_2O_{(ж)}$. (Ответ: $Q = 15,58$ кДж/г)

2. Рассчитайте калорийность 100 г колбасы вареной, если масса белка равна 10,9%, масса жира равна 16%, масса углеводов равна 0,7%.

Ответ: $Q = 191,49$ ккал

3. Сравните пищевую ценность двух сортов брынзы в расчете на 100 г:

– из коровьего молока: масса белка 17,9%, масса жира 20,1%, масса органических кислот 2,0%;

– из овечьего молока: масса белка 14,6%, масса жира 25,5%, масса органических кислот 2,9%.

Ответ: $Q_1 = 255,19$ ккал; $Q_2 = 290,66$ ккал

4. Рассчитайте калорийность 100 г окорока вареного, если масса белка 19,3%, масса жира 20,5%. Сколько граммов его нужно употребить для получения суточной нормы калорий при физическом труде?

Ответ: $Q = 263,63$ ккал, $m = 1706,9$ г

5. Рассчитайте время, в течении которого расходуется энергия, полученная человеком от обеда, содержащего 100 г риса, 50 г говяжьего мяса, 50 г белого хлеба, 5 г сливочного масла, 100 г яблок, если он: сидит, стоит, бежит.

Ответ: $\tau_1 = 1,7$ часа; $\tau_2 = 1$ час; $\tau_3 = 15,2$ мин

6. Сжигание 1 моля глюкозы при 1 атм. и 298,15 К дает 1681,0 кДж тепла. Рассчитать стандартную теплоту образования глюкозы, коэффициент полезного действия полученного от сжигания 1 моль глюкозы.

Ответ: $\Delta H = -1857,45$ кДж/моль, КПД (η) = 90,5%

Глава 6. Скорость химической реакции. Химическое равновесие

Студент должен уметь:

1. Рассчитывать изменение скорости реакции при изменении концентраций реагирующих веществ;
2. Делать расчеты на основании правила Вант-Гоффа;
3. Определять направление смещения химического равновесия при изменении концентрации, температуры и давления системы (по принципу Ле Шателье).

Средняя скорость химической реакции – изменение количества вещества (Δv) реагента или продукта за определенный промежуток времени ($\Delta \tau$):

$$v = \frac{\Delta v}{\Delta \tau}$$

«—» — для реагентов

«+» — для продуктов

В случае гомогенного процесса, протекающего при определенном объеме, скорость реакции изменяется изменением концентрации (ΔC) реагента или продукта в единицу времени:

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, их состояния и условий проведения реакции (концентрации реагентов, температуры, давления, катализаторов).

Зависимость скорости простых химических реакций или элементарных стадий сложных реакций от концентраций реагентов определяется **законом действующих масс**:

Скорость гомогенной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Так, для реакции $aA + bB = cC$ закон действующих масс выражается следующим образом:

$$v = k[A]^a \cdot [B]^b \text{ или } v = kC_A^a \cdot C_B^b,$$

В этих уравнениях (кинетические уравнения) k - константа скорости реакции, зависящая от природы реагирующих веществ и от температуры, а $[A]$ и $[B]$ или C_A и C_B - концентрации реагентов в моль/л.

В случае гетерогенных систем в кинетическое уравнение включают концентрации только тех веществ которые находятся в газовой фазе или в растворе. Вещества, находящиеся в твердом состоянии не учитываются, т.к. реакция протекает на поверхности раздела фаз.

Например для реакции: $C_{(тв)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$

$$v = k[O_2]$$

Зависимость скорости реакции от температуры выражают **правилом Вант-Гоффа**: *При повышении температуры на каждые десять градусов скорость многих реакций возрастает в 2 – 4 раза.*

Число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на десять градусов, называется *температурным коэффициентом* (γ). Математически правило Вант – Гоффа выражается следующими формулами:

$$\begin{aligned} 1) \quad v_{t_2} &= v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}; & 2) \quad \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} &= \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} & 3) \quad \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} &= \frac{\tau_1}{\tau_2}; \\ 4) \quad \tau_1 &= \tau_2 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}; & 5) \quad \gamma &= v_t + \frac{10}{v_t} \end{aligned}$$

где v_{t_1} , v_{t_2} или v_{T_1} и v_{T_2} – скорости реакции при соответствующих температурах;

k_{t_1} , k_{t_2} , или k_{T_1} , k_{T_2} – константы скоростей при этих температурах

τ_1 и τ_2 – время протекания реакций.

Приведенные выше уравнения можно использовать лишь для ориентировочных расчетов, так как их точность не очень высока. Зависимость скорости химической реакции (константы скорости) от температуры позволяет установить **уравнение Аррениуса**:

$$K = Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где Z – число столкновений молекул в секунду в единице объема,

e – основание натурального логарифма ($e = 2,718$; для десятичного логарифма $e = 2,3$),

E_a – энергия активации реакции,

R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж·моль·К).

Уравнение Аррениуса для двух реакций можно представить в следующем виде:

$$\lg(K'/K) = (E_a - E'_a)/2,3 RT.$$

Энергию активации (E_a) можно вычислить по формуле:

$$E_a = R \left(\frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \right) \cdot \lg \left[\frac{K_2}{K_1} \right], \text{ кДж/моль}$$

Химическое равновесие

Обратимые реакции протекают как в прямом, так и в обратном направлениях. Они не идут до конца и завершаются химическим равновесием. *Химическое равновесие* - это состояние системы, при котором скорость прямой и обратной реакций становятся одинаковыми. При этом концентрации продуктов реакции и реагентов не изменяются и называются равновесными. Связь между равновесными концентрациями веществ системы выражает закон действующих масс:

*Отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций реагентов в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, является величиной постоянной, которая называется **константой равновесия** и обозначается как K_p или K*

Для обратимой химической реакции $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ константа равновесия имеет выражение:

$$K_p = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Химическое равновесие устойчиво и сохраняется при неизменных внешних условиях: температуре, концентрации веществ, давлении. Изменяя эти условия, можно перевести систему из одного равновесного состояния в другое. Направление смещения равновесия определяется **принципом Ле Шателье**: *Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону той из двух противоположных реакций, которая ослабляет внешнее воздействие, а именно:*

а) при повышении концентрации реагентов равновесие смещается в сторону продуктов и наоборот;

б) при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, поглощающей теплоту, а при понижении температуры – в сторону экзотермической реакции, которая теплоту выделяет;

в) при повышении давления равновесие смещается в сторону реакции, образующей меньше молей газов, а при понижении давления в сторону реакции, при которой образуется больше молей газа.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Вычисление скорости реакции на основании закона действующих масс

Пример 1. Во сколько раз увеличиться скорость реакции

$2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$, если объем газовой смеси уменьшить в 3 раза?

а) 3 раза б) 6 раз в) 9 раз г) 27 раз

Решение: Согласно закону действующих масс, скорость реакции до изменения объема равна:

$$v_1 = K[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

При уменьшении объема смеси в 3 раза концентрации реагентов увеличатся в 3 раза и скорость реакции будет равна:

$$v_2 = K(3[\text{NO}])^2 \cdot 3[\text{O}_2] = 27K[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{27K[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{K[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]} = 27 \text{ раз}$$

Ответ: «Г».

Пример 2. Во сколько раз уменьшится скорость реакции $2\text{NO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} = \text{N}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ при понижении концентрации водорода в 2 раза?

а) 2 б) 4 в) 6 г) 8

Решение: Кинетическое уравнений реакции имеет вид:

$$v_1 = K[\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^2$$

При уменьшении концентрации водорода скорость реакции будет равна:

$$v_2 = K[\text{NO}]^2 \cdot \left(\frac{[\text{H}_2]}{2}\right)^2 = K[\text{NO}]^2 \cdot \frac{1}{4} [\text{H}_2]^2 = \frac{1}{4} K[\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^2$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\frac{1}{4} K[\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^2}{K[\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^2} = \frac{1}{4}$$

Ответ: «б».

Пример 3. Во сколько раз следует повысить концентрацию оксида углерода (II) в реакции $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$, чтобы скорость реакции увеличилась в 4 раза?

- а) 2 б) 4 в) 6 г) 8

Решение: Скорость реакции до изменения концентрации: $v_1 = K[\text{CO}]^2$.

Скорость реакции после увеличения концентрации в неизвестное число (x) раз равна $v_2 = K(x[\text{CO}])^2 = x^2 K[\text{CO}]^2$.

Сравним скорости $v_2/v_1 = x^2$. По условию $x^2 = 4$, отсюда $x = \sqrt{4} = 2$.

Ответ: «а».

Задачи на правило Вант-Гоффа

Пример 4. Во сколько раз увеличится скорость реакции в газовой фазе при повышении температуры с 20 до 50°C? Температурный коэффициент равен 2.

- а) 2 б) 4 в) 8 г) 16

Дано:

$$t_1 = 20^\circ\text{C}$$

$$t_2 = 50^\circ\text{C}$$

$$\gamma = 2$$

Решение:

В соответствии с правилом Вант-Гоффа отношение скоростей равно:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = 2^{\frac{50 - 20}{10}} = 2^3 = 8 \text{ раз}$$

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} - ?$$

Ответ: «в».

Пример 5: На сколько градусов следует повысить температуру системы, чтобы скорость реакции, протекающей в ней, возросла в 30 раз, если температурный коэффициент равен 2,5?

Дано:	Решение:
$\frac{v_2}{v_1} = 30$	По правилу Вант-Гоффа отношение скоростей реакции при двух температурах t_2 и t_1 равно:
$\gamma = 2,5$	$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}$ Отсюда: $30 = 2,5^{\frac{t_2-t_1}{10}}$
$t_2 - t_1 = ?$	Прологарифмируем полученное уравнение $\lg 30 = \frac{\Delta t}{10} \cdot \lg 2,5$ $1,477 = \frac{\Delta t}{10} \cdot \lg 2,5; 1,477 \cdot 10 = \Delta t \cdot 0,398; \frac{1,477 \cdot 10}{0,398} = \Delta t; \Delta t = 37,11^\circ \text{C}$

Ответ: повысится на $37,11^\circ \text{C}$.

Пример 6: Вычислите температурный коэффициент скорости реакции, если при повышении температуры на 60°C скорость реакции возросла в 4000 раз

Дано:	Решение:
$\frac{v_2}{v_1} = 4000$	Используем математическое выражение правила Вант-Гоффа:
$\Delta t = 60^\circ \text{C}$	$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}$
$\gamma - ?$	Так как $\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = 4000$, то $\gamma^{\frac{\Delta t}{10}} = 4000; \gamma = \sqrt[6]{4000}$ Прологарифмируем это уравнение: $\lg \gamma = \frac{1}{6} \lg 4000 =$ $= \frac{1}{6} \cdot 3,60 = 0,60$

Так как десятичный логарифм числа – это показатель степени, в которую нужно возвести 10, чтобы получить данное число, для вычисления γ возведём 10 в степень 0,60: $\gamma = 10^{0,60} = 3,98$.

Ответ: $\gamma = 3,98$.

Пример 7. При 280 К реакция заканчивается за 20 минут. Сколько времени будет продолжаться реакция при 250 К, если температурный коэффициент этой реакции равен 3?

Дано:	Решение:
$T_2 = 280 \text{ K}$	Между скоростью протекания химической реакции и её продолжительностью существует обратно
$T_1 = 250 \text{ K}$	пропорциональная зависимость: $\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$;
$\tau_2 = 20 \text{ мин.}$	
$\gamma = 3$	На основании математического выражения правила Вант-
$\tau_1 = ?$	Гоффа: $v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$; тогда $\tau_1 = \tau_2 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$, тогда:
	$\tau_1 = \tau_2 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 20 \cdot 3^{\frac{280 - 250}{10}} = 20 \cdot 3^3 = 20 \cdot 27 = 540 \text{ мин} = 9$
	часов

Ответ: 9 часов.

Расчеты, связанные с энергией активации реакций

Пример 8. Чему равна энергия активации реакции, если при повышении температуры от 290 до 300 К константы скорости ее увеличилась в 2 раза?

Дано:	Решение: Воспользуемся формулой:
$T_1 = 290 \text{ K}$	$E_a = R \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_2}{K_1},$
$T_2 = 300 \text{ K}$	где R – универсальная газовая постоянная (8,314
$K_2/K_1 = 2$	Дж·моль/К), K_1 и K_2 – константы скоростей при T_1 и T_2 .
$E_a - ?$	$E_a = 8,314 \cdot \left(\frac{290 \cdot 300}{300 - 290} \right) \cdot \lg 2 = 8,314 \cdot 8700 \cdot 0,301 =$
	$= 21,77 \text{ кДж/моль}$

Ответ: $E_a = 21,77 \text{ кДж/моль}$.

Пример 9. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 75,24 кДж/моль, а с катализатором 50,14 кДж/моль. Во сколько раз возрастет константа скорости реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 25°C?

Дано:	Решение:
$E_a = 75,24 \text{ кДж/моль}$	Обозначим энергию активации реакции без катализатора через E_a , а с катализатором E'_a ,
$E'_a = 50,14 \text{ кДж/моль}$	соответствующие константы скорости через K_1 и K_2 .
$t = 25^\circ\text{C}$	
$K_2/K_1 - ?$	Используем уравнение Аррениуса: $\lg \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a - E'_a}{2,3RT}$
	Подставляя в уравнение данные задачи, выражая энергию активации, в джоулях, учитывая, что $T = 298 \text{ К}$, получим:
	$\lg \frac{K_1}{K_2} = \frac{(75,24 - 50,14) \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = 4,40 \Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = 10^{4,40} \Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = 10^4 \cdot 10^{0,40} =$ $= 10000 \cdot 2,5 = 25000$

Ответ: возрастет в 25 тысяч раз.

Вычисление исходных, равновесных концентраций и константы равновесия

Пример 10. Реакция протекает по уравнению: $\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$. В некоторый момент времени концентрации были $[\text{SO}_2]_{\text{исх.}} = 0,1 \text{ моль/л}$, $[\text{O}_2]_{\text{исх.}} = 0,2 \text{ моль/л}$, $[\text{SO}_3]_{\text{исх.}} = 0,05 \text{ моль/л}$. Вычислите концентрации всех веществ (реагентов и продукта) после того, как прореагировало 20% SO_2 .

Дано:	Решение: 1. Вычислим количество прореагировавшего оксида серы (IV)
$[\text{SO}_2]_{\text{исх.}} = 0,1 \text{ моль/л}$	0,1 моль/л - 100%
$[\text{O}_2]_{\text{исх.}} = 0,2 \text{ моль/л}$	x - 20%
$[\text{SO}_3]_{\text{исх.}} = 0,05 \text{ моль/л}$	$x = 0,02 \text{ моль/л}$
$\omega(\text{SO}_2) = 20\%$	
$[\text{SO}_2]_{\text{кон}}, [\text{O}_2]_{\text{кон}}, [\text{SO}_3]_{\text{кон}} - ?$	$[\text{SO}_2]_{\text{кон}} = [\text{SO}_2]_{\text{исх}} - [\text{SO}_2]_{\text{прореаг}} = 0,1 - 0,02 =$ 0,08 моль/л

2. Рассчитаем по уравнению реакции количество прореагировавшего кислорода, $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$

2 моль (SO_2) - 1 моль (O_2)

0,02 моль (SO_2) - x моль (O_2) $x = 0,01$ моль/л

$[\text{O}_2]_{\text{кон}} = [\text{O}_2]_{\text{исх}} - [\text{O}_2]_{\text{прореаг}} = 0,2 - 0,01 = 0,19$ моль/л

3. Также по уравнению рассчитаем количество образовавшегося оксида серы (VI)

2 моль (SO_2) - 2 моль (SO_3)

0,02 моль (SO_2) - x моль (SO_3) $x = 0,02$ моль/л

$[\text{SO}_3]_{\text{кон}} = [\text{SO}_3]_{\text{исх}} + [\text{SO}_3]_{\text{образов}} = 0,05$ моль/л + $0,02$ моль/л = $0,07$ моль/л.

Ответ: $[\text{SO}_2]_{\text{кон}} = 0,08$ моль/л; $[\text{O}_2]_{\text{кон}} = 0,19$ моль/л; $[\text{SO}_3]_{\text{кон}} = 0,07$ моль/л

Пример 11. К моменту наступления химического равновесия в реакции

$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$ установились следующие концентрации: $[\text{SO}_2] = 6,8$ моль/л, $[\text{O}_2] = 1,2$ моль/л, $[\text{SO}_3] = 4$ моль/л. Константа равновесия равна в моль/л:

а) 0,19 б) 0,29 в) 0,39 г) 0,49

Дано:

$C_{\text{равн.}}(\text{SO}_2) = 6,8$ моль/л

$C_{\text{равн.}}(\text{O}_2) = 1,2$ моль/л

$C_{\text{равн.}}(\text{SO}_3) = 4,0$ моль/л

$C_{\text{исх.}}(\text{SO}_2), C_{\text{исх.}}(\text{O}_2) - ?$

$K_{\text{равн.}} - ?$

Решение:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

$$K_{\text{равн.}} = \frac{4^2}{6,8^2 \cdot 1,2} = 0,29 \text{ моль/л}$$

Ответ: «б»

Определение направления смещения химического равновесия

Пример 12. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению $\text{PCl}_5 \leftrightarrow \text{PCl}_{3(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$; $\Delta H = +92,59$ кДж. Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрации веществ системы, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции разложения PCl_5 ?

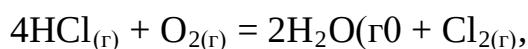
Решение:

Направление, в котором смещается равновесие при изменении одного из условий реакции, определяется принципом Ле Шателье:

- а) так как реакция разложения PCl_5 эндотермическая ($\Delta H > 0$), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру;
- б) поскольку разложение PCl_5 ведёт к увеличению числа молей газов, то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление;
- в) смещение равновесия в указанном направлении (в сторону прямой реакции) можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5 , так и уменьшением концентрации PCl_3 или Cl_2 .

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Во сколько раз увеличится скорость реакции



если концентрацию HCl повысить в 2 раза?

- а) 8 б) 16 в) 32 г) 64

Ответ: «б».

2. Во сколько раз следует увеличить давление в системе, чтобы скорость прямой реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ возрасла в 1000 раз?

- а) 4 б) 8 в) 10 г) 12

Ответ: «в».

3. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры на 30 градусов, если температурный коэффициент равен 2?

- а) 4 б) 8 в) 16 г) 32

Ответ: «б».

4. При 150°C реакция заканчивается за 16 мин. Через какое время закончится эта реакция при 200°C , если температурный коэффициент равен 2,5?

Ответ: 3,93 сек.

5. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 30°C скорость реакции возрастает в 15,6 раз?

Ответ: $\gamma = 2,48$.

6. Чему равна энергия активации реакции, если при повышении температуры от 250 до 300 К, константа скорости ее увеличилась в 10 раз?

Ответ: $E_a = 12,471$ кДж/моль.

7. При синтезе фосгена протекает реакция $\text{Cl}_{2(\text{г})} + \text{CO}_{(\text{г})} = \text{COCl}_{2(\text{г})}$. Определите исходные концентрации хлора и оксида углерода (II), если равновесные концентрации (моль/л) равны: $[\text{Cl}_2] = 2,2$; $[\text{CO}] = 0,1$; $[\text{COCl}_2] = 2,0$.

Ответ: $[\text{Cl}_2] = 2,2$; $[\text{CO}] = 2,1$.

8. Равновесие в системе $2\text{NO}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ установилось при следующих концентрациях: $[\text{NO}_2] = 0,006$ моль/л; $[\text{NO}] = 0,024$ моль/л. Найти константу равновесия.

Ответ: $K_{\text{равн.}} = 0,021$.

9. Равновесие в системе $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}_{(\text{г})} + Q$ сместиться вправо при:

- | | |
|---------------------------|--|
| а) повышении температуры; | б) понижении концентрации H_2 |
| в) повышении давления; | г) понижении концентрации HI |

Ответ: «Г».

РАЗДЕЛ III. РАСТВОРЫ

Глава 7. Способы выражения состава растворов

Студент должен уметь:

1. Рассчитывать количество, массу, объем компонентов раствора, исходя из концентрации;
2. Рассчитывать концентрацию раствора по известному количеству растворенного вещества и растворителя;
3. Находить концентрацию раствора после смешивания, разбавления, выпаривания;
4. Производить расчеты на переход одного вида концентрации к другому.

Содержание растворённого вещества в растворе выражается с помощью безразмерных единиц (долей или процентов) и через размерные величины – концентрации (молярная, молярная концентрация эквивалентов, моляльная, титр и др.)

Массовая доля растворённого вещества – это отношение массы растворённого вещества к массе раствора. Выражают её в долях единицы

$$\omega(x) \text{ или в процентах } \omega\%(x). \quad \omega(x) = \frac{m(x)}{m(p - pa)}; \quad \omega\%(x) = \frac{m(x)}{m(p - pa)} \cdot 100\%$$

Например, $\omega(x) = 0,05$ или 5% означает, что в **100 г** этого раствора содержится **5 г** вещества и **95 г** воды.

В химии довольно широко используется также и устаревшее название этого способа – «процентная концентрация» $C\%(x)$.

Молярная концентрация ($C(x)$, моль / л) выражается числом молей растворённого вещества, содержащихся в 1 л раствора.

$$C(x) = \frac{\nu(x)}{V}; \text{ т.к. } \nu = \frac{m}{M}, \text{ то } C(x) = \frac{m(x)}{V \cdot M(x)} \Rightarrow m(x) = C(x) \cdot V \cdot M(x)$$

Раствор, содержащий в 1 л **1 моль** вещества – **1м*** (молярный)

*«м» - молярность.

Молярная концентрация эквивалентов ($C(f(x))$, моль / л) или **нормальная (N)** выражается числом молей эквивалентов вещества, содержащихся в 1 л раствора.

$$C(f(x)) = \frac{\nu(f(x))}{V}; \text{ т.к. } \nu(f) = \frac{m(x)}{M(f(x))}, \text{ то } C(f(x)) = \frac{m(x)}{V \cdot M(f(x))} \Rightarrow m(x) = C(f(x)) \cdot V \cdot M(f(x))$$

Раствор, содержащий в 1 л 1 моль эквивалентов вещества – 1н* (нормальный).

* «н» - нормальность.

Объёмы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их молярным концентрациям эквивалентов:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C(f(2))}{C(f(1))} \quad \text{или} \quad V_1 \cdot C(f(1)) = V_2 \cdot C(f(2))$$

Моляльная концентрация (b , моль / кг) выражается числом молей растворённого вещества, содержащихся в 1000г растворителя.

$$b(x) = \frac{\nu(x) \cdot 1000}{m(p - \text{ля})}; \text{м.к.} \quad \nu = \frac{m}{M}, \text{мо} \quad b(x) = \frac{m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot m(p - \text{ля})}$$

Молярная доля ($\chi(x)$) – это отношение количества растворённого вещества к сумме количеств всех веществ, содержащихся в растворе.

$$\chi(x) = \frac{\nu(x)}{\nu(x) + \nu(H_2O)}$$

Титр ($T(x)$, г / мл) показывает, сколько граммов растворённого вещества содержится в 1мл раствора.

$$T(x) = \frac{m(x)}{V}; \quad T(x) = \frac{C(f(x)) \cdot M(f(x))}{1000}.$$

Между собой масса и объём раствора связаны соотношением:

$$m = \rho \cdot V; \quad V = \frac{m}{\rho}, \quad \text{где } \rho - \text{плотность раствора}$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Массовая доля растворённого вещества

Пример 1. В 380 г воды растворили 20 г NaCl. Какова массовая доля соли в растворе?

Дано:

$$m(H_2O) = 380\text{г}$$

$$m(NaCl) = 20\text{г}$$

$$\omega(NaCl) - ?$$

Решение

$$1. \quad m(p - \text{ра}) = m(H_2O) + m(NaCl) = 380 + 20 = 400(\text{г})$$

$$2. \quad \omega(x) = \frac{m(x)}{m(p - \text{ра})} \quad \omega(NaCl) = \frac{m(NaCl)}{m(p - \text{ра})} = \frac{20}{400} = 0,05$$

Ответ: $\omega(NaCl) = 0,05$

Пример 2. Сколько мл воды необходимо взять для растворения 30 г КОН, чтобы получить раствор с массовой долей 0,2?

Дано:	Решение
$m(KOH) = 30г$ $\omega(KOH) = 0,2$	$1. \omega(x) = \frac{m(x)}{m(p - pa)}; \quad m(p - pa) = \frac{m(KOH)}{\omega(KOH)} = \frac{30}{0,2} = 150(г)$
$V(H_2O) - ?$	$1. m(H_2O) = m(p - pa) - m(KOH) = 150 - 30 = 120(г) \text{ или } 120 \text{ мл}(H_2O)$
Ответ: $V(H_2O) = 120 \text{ мл}$	

Пример 3. Смешали 200 г 12% раствора и 300 г 40% раствора KOH. Определить массовую долю (в %) щёлочи в полученном растворе.

Дано:		Решение
$m_1(p - pa) = 200г$ $\omega_1\%(KOH) = 12\%$ $m_2(p - pa) = 300г$ $\omega_2\%(KOH) = 40\%$	0,12	$1. m_1(KOH) = \omega_1(KOH) \cdot m_1(p - pa) = 0,12 \cdot 200 = 24(г)$
	0,4	$2. m_2(KOH) = \omega_2(KOH) \cdot m_2(p - pa) = 0,4 \cdot 300 = 120(г)$
		$3. m_3(KOH) = m_1(KOH) + m_2(KOH) = 24 + 120 = 144(г)$
		$4. m_3(p - pa) = m_1(p - pa) + m_2(p - pa) = 200 + 300 = 500(г)$
$\omega_3\%(KOH) - ?$		$5. \omega_3\%(KOH) = \frac{m_3(KOH)}{m_3(p - pa)} \cdot 100\% = \frac{144}{500} \cdot 100\% = 28,8\%$

Ответ: $\omega_3\%(KOH) = 28,8\%$

Пример 4. Из 700 г 20% р-ра NaCl выпариванием удалили 200 г воды. Чему равна массовая доля (в %) оставшегося раствора?

Дано:		Решение
$m_1(p - pa) = 700г$ $\omega_1\%(NaCl) = 20\%$ $m(H_2O) = 200г$	0,2	$1. m(NaCl) = m_1(p - pa) \cdot \omega_1(NaCl) = 0,2 \cdot 700 = 140(г)$
		$2. m_2(p - pa) = m_1(p - pa) - m(H_2O) = 700 - 200 = 500(г)$
$\omega_2\%(NaCl) - ?$		$3. \omega_2\% = \frac{m(NaCl)}{m_2(p - pa)} \cdot 100\% = \frac{140}{500} \cdot 100\% = 28\%$

Ответ: $\omega_2\%(NaCl) = 28\%$

Пример 5. К 700 г 20% раствора NaCl прилили 1 л воды. Чему равна массовая доля (в %) полученного раствора?

Дано:		Решение
$m_1(p - pa) = 700г$ $\omega_1\%(NaCl) = 20\%$ $V(H_2O) = 1л$ $\rho(H_2O) = 1 г/мл$	0,2 1000.мл	1. $m(NaCl) = m_1(p - pa) \cdot \omega_1 = 700 \cdot 0,2 = 140(г)$ 2. $m(H_2O) = V \cdot \rho = 1000 \text{ мл} \cdot 1 г/мл = 1000 г$ 3. $m_2(p - pa) = m_1(p - pa) + m(H_2O) = 700 + 1000 = 1700(г)$ 4. $\omega_2\% = \frac{m(NaCl)}{m_2(p - pa)} \cdot 100\% = \frac{140}{1700} \cdot 100\% = 8,2\%$
$\omega_2\%(NaCl) - ?$		

Ответ: $\omega_2\%(NaCl) = 8,2\%$

Пример 6. Сколько мл воды необходимо прилить к 200 г 10% раствора NaOH, чтобы получить 2% раствор?

Дано:		Решение
$m_1(p - pa) = 200г$ $\omega_1\%(NaOH) = 10\%$ $\omega_2\%(NaOH) = 2\%$	0,1 0,02	1. $m(NaOH) = m_1(p - pa) \cdot \omega_1(NaOH) = 200 \cdot 0,1 = 20(г)$ 2. $m_2(p - pa) = \frac{m(NaOH)}{\omega_2(NaOH)} = \frac{20}{0,02} = 1000(г)$ 3. $m_2(H_2O) = m_2(p - pa) - m_1(p - pa) = 1000 - 200 = 800(г)$ $V(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{\rho(H_2O)} = \frac{800}{1} = 800(мл)$
$V(H_2O) - ?$		

Ответ: $V(H_2O) = 800 \text{ мл}$

Пример 7. Чему равна массовая доля (в %) раствора $CuSO_4$, полученного при растворении 50 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 450 г воды?

Дано:	Решение
$m(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 50г$ $m(H_2O) = 450г$	1. $250г(CuSO_4 \cdot 5H_2O) \text{ --- } 160г(CuSO_4)$ $50г(CuSO_4 \cdot 5H_2O) \text{ --- } xг(CuSO_4)$ $x = \frac{50 \cdot 160}{250} = 32г$
$\omega\%(CuSO_4) - ?$ $M(CuSO_4) = 160г / \text{моль}$ $M(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 250г / \text{моль}$	2. $m(p - pa) = 450 + 50 = 500(г)$ 3. $\omega\%(CuSO_4) = \frac{32}{500} \cdot 100\% = 6,4\%$

Ответ: $\omega\%(CuSO_4) = 6,4\%$

$$\begin{aligned} V_1(p - pa) &= 300 \text{ мл} \\ \rho_1(H_2SO_4) &= 1,235 \text{ г / мл} \\ \omega_1\%(H_2SO_4) &= 32\% \\ \rho_2(H_2SO_4) &= 1,802 \text{ г / мл} \\ \omega_2\%(H_2SO_4) &= 88\% \end{aligned}$$
$$\begin{array}{l} V_2(p - pa) - ? \\ V(H_2O) - ? \end{array}$$

1 способ решения (по формулам, приведённым в теории)

$$1. \quad m(p - p_a) = V \cdot \rho$$

$$2. m_1(p - pa) = 300 \cdot 1,235 = 370,5(z)$$

$$3. m_1(H_2SO_4) = m_1(p - pa) \cdot \omega_1(H_2SO_4) = 370,5 \cdot 0,32 = 118,56(\text{g})$$

$$4. m_2(p - pa) = \frac{m_2(H_2SO_4)}{\omega_2(H_2SO_4)} = \frac{118,56}{0,88} = 134,73(z)$$

$$5. V_2(p - pa) = \frac{m_2(p - pa)}{\rho_2(p - pa)} = \frac{134,73}{1,802} = 74,77(\text{мл})$$

6. $m(H_2O) = m_1(p - pa) - m_2(p - pa) = 370,5 - 134,73 = 235,77(\text{г})$
или 235,77 мл, т.к. $\rho(H_2O) = 1 \text{ г} / \text{мл}$.

Ответ: $V(88\%H_2SO_4) = 74,77\text{ мл}$; $V(H_2O) = 235,77\text{ мл}$

II способ решения задачи

(по формуле квадрата Пирсона или диагональной схемы)

88% $\rightarrow$ 32 (32 - 0 = 32) 32 в.ч. 88% (p-pa)

32%

0% 56 (88 - 32 = 56) 56 в.ч (H₂O)

$$1. \quad m_1(p - pa) = 300 \cdot 1,235 = 370,52$$

2. $\Sigma_{\mathcal{B}.y} = 32 + 56 = 88$

3. Исходя из схемы можно заключить, что в 88 в.ч 32% р-ра будет находится 32 в.ч 88% р-ра и 56 в.ч воды, отсюда

370,52 --- -886,4 (32% $p - pa$)

X₂-----326.4 (88% *p-pa*)

$$X = \frac{370,5 \cdot 32}{88} = 134,73(2) \quad 88\% \text{ } H_2SO_4$$

$$4. V(H_2SO_4 \text{ 88\%}) = \frac{m(p - pa)}{\rho} = \frac{134,73}{1,802} = 74,77(\text{мл})$$

5. $m(H_2O) = 370,5 - 134,73 = 235,77(г)$ или $235,77 \text{ мл } H_2O$

Ответ: $V(88\%H_2SO_4) = 74,77\text{ мл}$; $V(H_2O) = 235,77\text{ мл}$

Пример 9. Определить массу P_2O_5 и H_2O , необходимых для получения 400 г раствора фосфорной кислоты с массовой долей 2%.

Дано:		Решение
$m(p - paH_3PO_4) = 400г$	0,02	1. $m(H_3PO_4) = m(p - pa) \cdot \omega(H_3PO_4) = 400 \cdot 0,02 = 8(г)$
$\omega\%(H_3PO_4) = 2\%$		2. $\begin{array}{c} x \text{ г} \\ P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4 \\ 142 \text{ г} \qquad \qquad 196 \text{ г} \end{array}$
$m(P_2O_5) - ?$		$\frac{x \text{ г}}{142 \text{ г}} = \frac{8 \text{ г}}{196 \text{ г}} \quad x = \frac{142 \cdot 8}{196} = 5,8(г) \quad P_2O_5$
$m(H_2O) - ?$		3. $m(H_2O) = m(p - pa) - m(P_2O_5) = 400 - 5,8 = 394,2(г)$
$M(P_2O_5) = 142г / моль$		
$M(H_3PO_4) = 98г / моль$		

Ответ: Для приготовления 400 г 2% раствора H_3PO_4 потребуется 5,8 г P_2O_5 и 394,2 г H_2O .

Пример 11. Сколько миллилитров 27% раствора KOH ($\rho = 1,25$) следует прибавить к избытку NH_4Cl , чтобы при н.у. получить 38 л NH_3 ?

Дано:		Решение
$\omega\%(KOH) = 27\%$	0,27	1. $\begin{array}{c} x \text{ г} \\ KOH + NH_4Cl = KCl + NH_3 + H_2O \\ 56 \text{ г} \qquad \qquad \qquad 22,4 \text{ л} \end{array}$
$\rho(KOH) = 1,25г / мл$		$\frac{x \text{ г}}{56 \text{ г}} = \frac{38 \text{ л}}{22,4 \text{ л}} \quad x = \frac{56 \cdot 38}{22,4} = 95(г) \quad KOH$
$V(NH_3) = 38л$		2. $m(p - paKOH) = \frac{m(KOH)}{\omega(KOH)} = \frac{95}{0,27} = 351,85(г)$
$V(NH_3) - ?$		3. $V(p - paKOH) = \frac{V(p - pa)}{\rho(KOH)} = \frac{351,85}{1,25} = 281,48(мл)$
$M(KOH) = 56г / моль$		

Ответ: Для получения 38 л NH_3 необходимо взять 281,48 мл 27% раствора KOH.

Пример 10. Сколько граммов 10% раствора H_2SO_4 требуется для реакции со 100 мл 15% раствора Na_2CO_3 ($\rho = 1,15$ г/мл)?

Дано:		Решение
$\omega\%(H_2SO_4) = 10\%$	0,1	1. $m(p - paNa_2CO_3) = V \cdot \rho = 100 \cdot 1,15 = 115(г)$
$V(Na_2CO_3) = 100 мл$		2. $m(Na_2CO_3) = m(p - pa) \cdot \omega(NaOH) = 115 \cdot 0,15 = 17,25(г)$
$\omega\%(Na_2CO_3) = 15\%$	0,15	3. $\overset{X г}{\underset{98 г}{H_2SO_4}} + \overset{17,25 г}{\underset{106 г}{Na_2CO_3}} = \overset{17,25 г}{\underset{106 г}{Na_2SO_4}} + CO_2 + H_2O$
$\rho(Na_2CO_3) = 1,15 г / мл$		$\frac{x г}{98 г} = \frac{17,25 г}{106 г} \quad x = \frac{98 \cdot 17,25}{106} = 15,95(г) H_2SO_4$
$m(p - paH_2SO_4) - ?$		4. $m(p - pa) = \frac{m(H_2SO_4)}{\omega(H_2SO_4)} = \frac{15,95}{0,1} = 159,5(г)$
$M(H_2SO_4) = 98 г / моль$		
$M(Na_2CO_3) = 106 г / моль$		

Ответ: Для реакции требуется 159,5 г 10% раствора H_2SO_4 .

Молярная концентрация, молярная концентрация эквивалентов, титр

Пример 1. Определить молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалентов и титр 30% раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,22 г / мл$).

Дано:		Решение
$\omega\%(H_2SO_4) = 30\%$	0,3	Расчёт ведём на 1 л (1000 мл) раствора:
$\rho(H_2SO_4) = 1,22 г / мл$		1. $m(p - pa) = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,22 = 1220(г)$
$C(H_2SO_4) - ?$		2. $m(H_2SO_4) = m(p - pa) \cdot \omega(H_2SO_4) = 1220 \cdot 0,3 = 366(г)$
$C(f(H_2SO_4)) - ?$		3. $\nu(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{M(H_2SO_4)} = \frac{366}{98} = 3,73(моль)$
$T(H_2SO_4) - ?$		$C(H_2SO_4) = 3,73 моль / л$
$M(H_2SO_4) = 98 г / моль$		4. $\nu(f(H_2SO_4)) = \frac{m(H_2SO_4)}{M(f(H_2SO_4))} = \frac{366}{49} = 7,46(моль)$
$M(f(H_2SO_4)) = \frac{1}{2} M(H_2SO_4) =$		$C(f(H_2SO_4)) = 7,76 моль / л$
$= \frac{98}{2} = 49 г / моль$		5. $T(H_2SO_4) = \frac{C(f(H_2SO_4)) \cdot M(f(H_2SO_4))}{1000} =$
		$= \frac{7,46 \cdot 49}{1000} = 0,366 г / мл$
		Ответ: $C(H_2SO_4) = 3,73 моль / л$; $C(f(H_2SO_4)) = 7,46 моль / л$;
		$T(H_2SO_4) = 0,366 г / мл$.

Пример 2. Какой объем 0,2 м раствора H_2SO_4 необходимо взять для реакции с 20,8 г $BaCl_2$?

Дано:

$$C(H_2SO_4) = 0,2 \text{ моль / л}$$

$$m(BaCl_2) = 20,8 \text{ г}$$

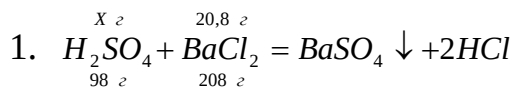
$$V(H_2SO_4) - ?$$

$$\nu(BaCl_2) - ?$$

$$M(H_2SO_4) = 98 \text{ г / моль}$$

$$M(BaCl_2) = 208 \text{ г / моль}$$

Решение



$$\frac{x \text{ г}}{98 \text{ г}} = \frac{20,8 \text{ г}}{208 \text{ г}} \Rightarrow x = \frac{98 \cdot 20,8}{208} = 9,8 \text{ (г)} \quad H_2SO_4$$

$$2. \quad C(x) = \frac{m(x)}{V \cdot M(x)} \Rightarrow V_x = \frac{m(x)}{C(x) \cdot M(x)}$$

$$V(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{C(H_2SO_4) \cdot M(H_2SO_4)} = \frac{9,8}{0,2 \cdot 208} = 0,5 \text{ (л)}$$

Ответ: $V(H_2SO_4) = 0,5 \text{ л}$.

Пример 3. Смешали 30 мл 0,2 н раствора H_2SO_4 и 50 мл 0,1 н раствора KOH . Какое вещество и в каком количестве осталось неизрасходованным?

Дано:

$$V(H_2SO_4) = 30 \text{ мл}$$

$$C(f(H_2SO_4)) = 0,2 \text{ н}$$

$$V(KOH) = 50 \text{ мл}$$

$$C(f(KOH)) = 0,1 \text{ н}$$

Решение

I способ решения по формуле: $C(f(1)) \cdot V(1) = C(f(2)) \cdot V(2)$

$$1. \quad V(H_2SO_4)_{\text{экв.}} = \frac{V(KOH) \cdot C(f(KOH))}{C(f(H_2SO_4))} = \frac{50 \cdot 0,1}{2,0} = 25 \text{ (мл)}$$

$$2. \quad V(H_2SO_4)_{\text{неизрасход.}} = V(H_2SO_4) - V(H_2SO_4)_{\text{экв.}} = 30 - 25 = 5 \text{ (мл)}$$

$$3. \quad m(H_2SO_4)_{\text{неизрасход.}} = C(f(H_2SO_4)) \cdot V \cdot M(f(H_2SO_4)) = 0,2 \cdot 0,005 \cdot 49 = 0,049 \text{ (г)}$$

$$4. \quad \nu(H_2SO_4) = \frac{m}{M} = \frac{0,049}{98} = 0,0005 \text{ (моль)}$$

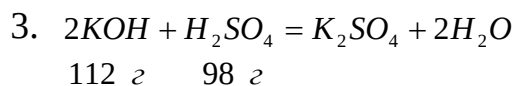
Ответ: $\nu(H_2SO_4) = 0,0005 \text{ моль}$

II способ решения (по пропорции):

$$1. \quad m(KOH) = C(f(KOH)) \cdot V \cdot M(f(KOH)) = 0,1 \cdot 0,05 \cdot 56 = 0,28 \text{ (г)}$$

$$2. \quad m(H_2SO_4) = C(f(H_2SO_4)) \cdot V \cdot M(f(H_2SO_4)) = 0,2 \cdot 0,03 \cdot 49 = 0,294 \text{ (г)}$$

$$0,28 \text{ г} \quad x \text{ г}$$



$$112 \text{ г} \quad 98 \text{ г}$$

$$x = \frac{0,28 \cdot 98}{112} = 0,245 \text{ (г)} \Rightarrow H_2SO_4 \text{ (в избытке)}$$

$$4. \quad m(H_2SO_4)_{\text{неизрасход.}} = 0,294 - 0,245 = 0,049 \text{ (г)}$$

$$5. \quad \nu(H_2SO_4) = \frac{0,049}{98} = 0,0005 \text{ (моль)}$$

Ответ: $\nu(H_2SO_4) = 0,0005 \text{ моль}$

Пример 4. Сколько молей BaCl_2 необходимо взять для приготовления 2 л 0,1м раствора?

Дано:

$$V(p - pa) = 2\text{л}$$

$$C(\text{BaCl}_2) = 0,1\text{моль / л}$$

ν -?

Решение

$$C(x) = \frac{\nu(x)}{V} \Rightarrow \nu(x) = C(x) \cdot V$$

$$\nu(\text{BaCl}_2) = C(\text{BaCl}_2) \cdot V = 2 \cdot 0,1 = 0,2\text{моль}$$

Ответ: $\nu(\text{BaCl}_2) = 0,2\text{моль}$

Пример 5. Сколько мл NaOH с массовой долей 0,5 ($\rho = 1,54\text{г / мл}$) надо взять для приготовления 6 л 2н раствора?

Дано:

$$\omega_1(\text{NaOH}) = 0,5$$

$$\rho_1(\text{NaOH}) = 1,54\text{г / мл}$$

$$C_2(f(\text{NaOH})) = 2\text{н}$$

$$V_2(\text{NaOH}) = 6\text{л}$$

$$V_1(\text{NaOH}) - ?$$

$$M(\text{NaOH}) = 40\text{г / моль}$$

$$M(f(\text{NaOH})) = M(\text{NaOH}) = 40\text{г / моль}$$

Решение

$$1. \quad m(x) = C(f(x)) \cdot V \cdot M(f(x))$$

$$m(\text{NaOH}) = C(f(\text{NaOH})) \cdot V \cdot M(f(\text{NaOH})) = 2 \cdot 6 \cdot 40 = 480(\text{г})$$

$$2. \quad \omega(x) = \frac{m(x)}{m(p - pa)} \Rightarrow m(p - pa) = \frac{m(x)}{\omega(x)}$$

$$m_1(p - pa) = \frac{m(\text{NaOH})}{\omega_1(\text{NaOH})} = \frac{480}{0,5} = 960(\text{г})$$

$$3. \quad V_1(\text{NaOH}) = \frac{m_1(p - pa)}{\rho_1(\text{NaOH})} = \frac{960}{1,54} = 623,4(\text{мл})$$

Ответ: $V(\text{NaOH}) = 623,4 \text{ мл}$.

Моляльная концентрация

Пример 1. Массовая доля KOH в растворе 10%. Какова моляльная концентрация раствора?

Дано:

$$\omega\%(\text{KOH}) = 10\%$$

$$b(\text{KOH}) - ?$$

$$M(\text{KOH}) = 56\text{г / моль}$$

0,1

Решение

I способ решения (по формуле):

$$b(x) = \frac{m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot m(p - \text{ля})}$$

$$b(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH}) \cdot 1000}{M(\text{KOH}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{10 \cdot 1000}{56 \cdot 90} = 1,98\text{моль / кг}$$

Ответ: $b(\text{KOH}) = 1,98\text{моль / кг}$

Молярная доля

Пример 1. Рассчитать молярные доли NaOH и H₂O в 10% растворе NaOH.

Дано:

$$\omega(\text{NaOH}) = 10\%$$

$$\chi(\text{NaOH}) - ?$$

$$\chi(\text{H}_2\text{O}) - ?$$

$$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г / моль}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г / моль}$$

Решение

$$\chi(x) = \frac{\nu(x)}{\nu(x) + \nu(\text{H}_2\text{O})}$$

$$1. \quad \nu(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{10}{40} = 0,25 \text{ моль}$$

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

$$2. \quad \nu(\text{NaOH}) + \nu(\text{H}_2\text{O}) = 5 + 0,25 = 5,25 \text{ моль}$$

$$3. \quad \chi(\text{NaOH}) = \frac{\nu(\text{NaOH})}{\nu(\text{NaOH}) + \nu(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,25}{5,25} = 0,048$$

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

Ответ: $\chi(\text{NaOH}) = 0,048$; $\chi(\text{H}_2\text{O}) = 0,952$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Растворили 50 г вещества в 1,5 л воды. Массовая доля (в %) вещества в растворе равна:

а) 1,6

б) 3,2

в) 4,2

г) 5,6

Ответ: «б».

2. Сколько граммов CuSO₄ содержится в 10 мл 0,2 М раствора?

а) 0,08

б) 0,16

в) 0,32

г) 0,40

Ответ: «в».

3. На нейтрализации. 5 мл КОН потребовалось 25 мл 1 н раствора H₂SO₄. Молярная концентрация эквивалента КОН в моль/л равна:

а) 2

б) 3

в) 4

г) 5

Ответ: «г».

4. Какая масса цинка может прореагировать с 50 мл 20% соляной кислоты ($\rho = 1,1 \text{ г / мл}$) и какой объём водорода (н.у.) выделится при этом?

Ответ: $m(\text{Zn}) = 9,79 \text{ г}$; $V(\text{H}_2) = 3,37 \text{ л}$.

5. Определить титр 4%-го раствора KOH ($\rho = 1,033 \text{ г/мл}$).

Ответ: 0,04132 г/мл.

Глава 8. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов

Студент должен уметь:

1. Производить при расчетах законы Ф.Рауля и Я. Вант – Гоффа.

Вещества, которые в растворах и расплавах не распадаются на ионы, а поэтому не проводят электрический ток, называются неэлектролитами. К неэлектролитам относится большинство органических соединений.

В разбавленных растворах неэлектролитов молекулы растворённого вещества практически не взаимодействуют друг с другом из-за большого расстояния между ними. Поведение этих молекул в растворе аналогично поведению молекул идеального газа. Поэтому образование таких растворов не сопровождается энергетическим эффектом и изменением объёмов составных частей. Их называют идеальными растворами. Для них характерен ряд свойств, не зависящих от природы растворённого вещества, а зависящих только от числа растворённых частиц, которые называются коллигативными.

Изучение коллигативных свойств разбавленных растворов неэлектролитов служит одним из наиболее распространённых способов определения молярной массы растворённого вещества, его степени диссоциации, показателя ассоциации и др.

Коллигативными свойствами являются:

- понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором;
- повышение температуры кипения раствора;
- понижение температуры замерзания раствора;
- осмотическое давление.

Зависимость коллигативных свойств от концентрации раствора выражается уравнениями законов Ф. Рауля и Я. Вант-Гоффа.

Ф. Рауль (1886) показал, что давление пара растворителя над раствором нелетучего вещества всегда ниже давления пара над чистым растворителем при той же температуре. Величина, представляющая отношение абсолютного понижения давления пара над раствором ($P_0 - P$) к давлению пара над чистым растворителем (P_0) называется относительным понижением давления пара

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0}$$

Первый закон Рауля: *Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворённого ($\chi(x)$).*

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \chi(x); \quad \chi(x) = \frac{v(x)}{v(x) + v(p - \text{ля})}$$

Второй закон Рауля: *Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения разбавленных растворов неэлектролитов пропорциональны моляльности растворённого веществ.*

$$\Delta t_{\text{зам.}} = K \cdot b(x); \quad \Delta t_{\text{кип.}} = E \cdot b(x), \quad \text{где } b(x) = \frac{m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot m(p - \text{ля})},$$

$\Delta t_{\text{зам.}}$, $\Delta t_{\text{кип.}}$ - понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения; $b(x)$ – моляльная концентрация, моль/кг; K –криоскопическая постоянная; E – эбуллиоскопическая постоянная. Постоянные K и E зависят только от природы растворителя, например, $K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$ кг·К/моль, $E(\text{H}_2\text{O}) = 0,52$ кг·К/моль. Эти константы характеризуют понижение температуры и повышение температуры кипения одномоляльного раствора, получаемого при растворении 1 моль нелетучего неэлектролита в 1000 г растворителя. Значения K и E для некоторых растворителей приведены в Приложении.

Метод исследования, основанный на изменении понижения температуры замерзания растворов, называется *криоскопическим методом*, а метод, основанный на измерении температуры повышения кипения растворов, получил название *эбуллиоскопического метода*. При этом расчет молекулярных масс ведут по формулам:

$$\Delta t_{\text{зам.}} = K \cdot b(x), \text{ а } \Delta t_{\text{зам.}} = \frac{K \cdot m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot m(p - \text{ля})}, \text{ то } M(x) = \frac{K \cdot m(x) \cdot 1000}{\Delta t_{\text{зам.}} \cdot m(p - \text{ля})};$$

$$\Delta t_{\text{кип.}} = E \cdot b(x), \text{ то } \Delta t_{\text{кип.}} = \frac{E \cdot m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot m(p - \text{ля})}, \text{ то } M(x) = \frac{E \cdot m(x) \cdot 1000}{\Delta t \cdot m(p - \text{ля})}$$

Осмос. Осмотическое давление

Самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора различной концентрации растворённого вещества, называется *осмосом*. Молекулы растворителя диффундируют из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный. Количественно осмос характеризуется осмотическим давлением. Зависимость осмотического давления от концентрации раствора и температуры выражается **законом Вант-Гоффа**: *Осмотическое давление разбавленного раствора численно равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворённого вещества, занимая в виде идеального газа при данной температуре объём, равный объёму раствора:* $P_{\text{осм.}} = C \cdot R \cdot T$, где:

C - молярная концентрация раствора, (моль/л);

T - температура, K;

R - универсальная газовая постоянная. Она зависит от того, в каких единицах выражают P и V.

- если P (Па и кПа), V (м^3), то $R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$.

- если P (атм.), V (л), $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм/К}$

- если P (мм рт. ст.), V (мл), то $R = 62400 \text{ мл} \cdot \text{мм рт.ст./К}$.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Понижение давления насыщенного пара над растворами

Пример 1. При 25 °С давление насыщенного пара воды составляет 3,166 кПа. Определите при той же температуре давление насыщенного пара над 5 % водным раствором карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Дано: t=25°С P ₀ =3,166 кПа ω=5%	Решение Для расчета воспользуемся формулой: $\frac{P_1}{P_0} = \chi(x). \Rightarrow \Delta P = \chi(x) \cdot P_0$
ΔP ₁ -?	Рассчитаем χ (H ₂ O), исходя из того, что в 100 г раствора содержится 5 г CO(NH ₂) ₂ и 95 г H ₂ O.
M(CO(NH ₂) ₂)= =60 г/моль	$\nu(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = \frac{m}{M} = \frac{5}{60} = 0,083 \text{ (моль)}$
M(H ₂ O)=18 г/моль	$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{95}{18} = 5,278 \text{ (моль)}$
	$\chi(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\nu(\text{H}_2\text{O})}{\nu(\text{H}_2\text{O}) + \nu(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)} = \frac{5,278}{0,083 + 5,278} = 0,985$
	$\Delta P = \chi(\text{H}_2\text{O}) \cdot P_0 = 0,985 \cdot 3,166 = 3,12 \text{ кПа}$

Ответ: ΔP = 3,12 кПа

Пример 2. Давление водяного пара при 20°С равно 17,5 мм рт. ст. На сколько понизится давление пара при данной температуре, если в 360 г воды растворить 36,8 г глицерина C₃H₈O₃?

Дано: t=20°С P ₀ =17,5 мм рт.ст. m(H ₂ O)=360 г m(C ₃ H ₈ O ₃)=36,8 г	Решение $\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{\nu(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)}{\nu(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) + \nu(\text{H}_2\text{O})}$
ΔP - ?	$\nu(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = \frac{m}{M} = \frac{36,8}{92} = 0,4 \text{ (моль)}$
M(C ₃ H ₈ O ₃)=92 г/моль	$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{360}{18} = 20 \text{ (моль)}$
M(H ₂ O)=18 г/моль	Общее число молей 0,4+20=20,4 моль
	$\frac{\Delta P}{17,5} = \frac{0,4}{20,4} \quad \Delta P = \frac{0,4 \cdot 17,5}{20,4} = 0,343 \text{ (мм рт. ст.)}$

Ответ: ΔP = 0,343 мм рт. ст.

Температуры замерзания и кипения растворов

Пример 3. Рассчитайте, при какой температуре должен кристаллизоваться раствор, содержащий в 250 г воды 54 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$

Дано:

$$m(H_2O)=250 \text{ г}$$

$$m(C_6H_{12}O_6)=54 \text{ г}$$

$$t_{\text{крист.}} - ?$$

$$M(C_6H_{12}O_6) = 180$$

$$\text{г/моль}$$

$$K(H_2O)=1,86$$

Решение

$$\Delta t_{\text{крист.}} = K \cdot b(x) \quad , \text{ где } b(x) = \frac{m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot m(p - \text{ля})} \quad , \text{ тогда}$$

$$\Delta t_{\text{крист.}} = K \cdot \frac{m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot m(p - \text{ля})}$$

$$\Delta t_{\text{крист.}} = 1,86 \cdot \frac{54 \cdot 1000}{180 \cdot 250} = 1,86 \cdot 1,2 = 2,232^\circ C$$

$$t_{\text{крист}} = 0 - 2,232 = - 2,232^\circ C$$

Ответ: $t_{\text{крист}} = - 2,232^\circ C$

Пример 4. На сколько градусов понизится температура замерзания воды, если в 200 г её растворить 17,1 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$?

Дано:

$$m(H_2O)=200 \text{ г}$$

$$m(C_{12}H_{22}O_{11})=17,1 \text{ г}$$

$$\Delta t - ?$$

$$M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342 \text{ г/моль}$$

$$K(H_2O)=1,86$$

Решение

$$\Delta t_{\text{зам.}} = K \cdot \frac{m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot m(p - \text{ля})}$$

$$\Delta t_{\text{зам.}} = 1,86 \cdot \frac{17,1 \cdot 1000}{342 \cdot 200} = 1,86 \cdot 0,25 = 0,465^\circ C$$

Ответ: $\Delta t_{\text{зам.}} = 0,465^\circ C$

Пример 5. Раствор, содержащий 0,271 г вещества в 400 г воды, замерзает при $- 0,037^\circ C$. Определить молярную массу растворённого вещества.

Дано:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 400 \text{ г}$$

$$m(\text{в-ва}) = 0,271 \text{ г}$$

$$\Delta t_{\text{зам.}} = -0,037^\circ\text{C}$$

$$M(\text{в-ва}) - ?$$

$$K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$$

Решение

$$M = \frac{K \cdot m(x) \cdot 1000}{\Delta t_{\text{зам.}} \cdot m(p - \text{ля})} = \frac{1,86 \cdot 0,271 \cdot 1000}{0,037 \cdot 400} = 34,06 \text{ (г/моль)}$$

Ответ: $M(\text{в-ва}) = 34,06 \text{ г/моль}$

Пример 6. Температура кипения чистого бензола $80,1^\circ\text{C}$, определить, при какой температуре кипит раствор, содержащий 20,48 г нафталина C_{10}H_8 в 400г бензола C_6H_6 .

Дано:

$$m(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 20,48 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_6) = 400 \text{ г}$$

$$t_{\text{кип.}} \text{ C}_6\text{H}_6(\text{чист.}) = 80,1^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{кип.раствора}} - ?$$

$$M(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 128 \text{ г/моль}$$

$$E(\text{C}_6\text{H}_6) = 2,64$$

Решение

$$\Delta t_{\text{кип.}} = K \cdot \frac{m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot m(p - \text{ля})}$$

$$\Delta t_{\text{кип.}} = 2,64 \cdot \frac{20,48 \cdot 1000}{128 \cdot 400} = 2,64 \cdot 0,4 = 1,056^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{кип.раствора}} = 80,1 + 1,056 = 81,156^\circ\text{C}$$

Ответ: $t_{\text{кип.раствора}} = 81,156^\circ\text{C}$

Пример 7. На сколько градусов понизится температура замерзания и повысится температура кипения воды, если в 100 г воды растворить 9 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?

Дано:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 9 \text{ г}$$

$$\Delta t_{\text{зам.}} - ?, \Delta t_{\text{кип.}} - ?$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ г/моль}$$

$$K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$$

$$E(\text{H}_2\text{O}) = 0,52$$

Решение

$$\Delta t_{\text{зам.}} = K \cdot \frac{m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot m(p - \text{ля})} = 1,86 \cdot \frac{9 \cdot 1000}{180 \cdot 100} = 0,93^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_{\text{кип.}} = E \cdot \frac{m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot m(p - \text{ля})} = 0,52 \cdot \frac{9 \cdot 1000}{180 \cdot 100} = 0,26^\circ\text{C}$$

Ответ: $\Delta t_{\text{зам.}} = 0,93^\circ\text{C}; \Delta t_{\text{кип.}} = 0,26^\circ\text{C}$

Осмотическое давление

Пример 8. Рассчитать величину осмотического давления раствора при 27°C, зная что в 500 мл воды растворено 1,8 г глюкозы C₆H₁₂O₆?

Дано:

$$t^{\circ}\text{C} = 27^{\circ}\text{C}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 500 \text{ мл (0,5 л)}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 1,8 \text{ г}$$

$$P_{\text{осм.}} - ?$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ г/моль}$$

$$R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм/К}$$

$$T = 27 + 273 = 300 \text{ К}$$

Решение

$$P_{\text{осм.}} = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot V} = \frac{1,8 \cdot 0,082 \cdot 300}{180 \cdot 500} = 0,492 \text{ (атм)}$$

Если расчёт $P_{\text{осм.}}$ вести в Па, то

$$R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}, \quad V = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3:$$

$$P_{\text{осм.}} = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot V} = \frac{1,8 \cdot 8,314 \cdot 300}{180 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}} = 49,88 \cdot 10^3 \text{ Па (49,88 кПа)}$$

Ответ: $P_{\text{осм.}} = 0,492 \text{ атм. (или 49,88 кПа)}$

Пример 9. Осмотическое давление раствора, в 250 мл которого содержится 3 г сахара, при 12°C равно 0,82 атм. Определить молекулярную массу сахара.

Дано:

$$t^{\circ}\text{C} = 12^{\circ}\text{C}$$

$$V(\text{р-ра}) = 250 \text{ мл (0,25 л)}$$

$$m(\text{сахара}) = 3 \text{ г}$$

$$P_{\text{осм.}} = 0,82 \text{ атм.}$$

$$M(\text{сахара}) - ?$$

$$T = 12 + 273 = 285 \text{ К}$$

$$R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм/К}$$

Решение

$$P_{\text{осм.}} \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \quad \Rightarrow \quad M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P_{\text{осм.}} \cdot V}$$

$$M = \frac{3 \cdot 0,082 \cdot 285}{0,82 \cdot 0,25} = 342 \text{ (г/моль)}$$

Ответ: $M(\text{сахара}) = 342 \text{ г/моль.}$

Пример 10. Определить молекулярную массу неэлектролита по осмотическому давлению раствора, если в 10 л содержится 5 г неэлектролита. $P_{\text{осм.}} = 0,23 \cdot 10^5$ Па, при $t^0 = 20^\circ\text{C}$

Дано:

$$t^0\text{C} = 20^\circ\text{C}$$

$$V(\text{р-ра}) = 10 \text{ л } (10 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3)$$

$$m(\text{в-ва}) = 5 \text{ г}$$

$$P_{\text{осм.}} = 0,23 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$M(\text{в-ва}) - ?$$

Решение

$$R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

$$T = 20 + 273 = 293 \text{ К}$$

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P_{\text{осм.}} \cdot V} = \frac{5 \cdot 8,314 \cdot 293}{0,23 \cdot 10^5 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} = 52,96 (\text{г} / \text{моль})$$

Ответ: $M = 52,96 \text{ г/моль}$.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Давление водяного пара при 18°C равно $15,5 \text{ мм рт. ст.}$ Каким будет при той же температуре давление пара раствора, если в $1,85 \text{ кг}$ воды растворить 513 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$?

Ответ: $15,19 \text{ мм рт. ст.}$

2. При какой температуре замерзнет раствор, содержащий в 500 г воды 45 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?

Ответ: при $-0,93^\circ\text{C}$

3. В 200 г воды содержится $4,6 \text{ г}$ глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. Вычислить температуру кипения этого раствора.

Ответ: $100,13^\circ\text{C}$

4. Определить молекулярную массу вещества, зная, что раствор, содержащий в 100 г воды $1,5 \text{ г}$ этого вещества, замерзает при $-0,465^\circ\text{C}$.

Ответ: 60 .

5. Рассчитать величину осмотического давления раствора при 7°C , зная что в 2 л воды растворено $17,1 \text{ г}$ сахара.

Ответ: $0,574 \text{ атм.}$

Глава 9 РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Студент должен уметь:

1. Определять природу электролитов, исходя из типа связей в молекулах веществ;
2. Записывать уравнения электролитической диссоциации.
3. Составлять полные ионные и сокращенные молекулярно-ионные уравнения реакций обмена;
4. Доказывать амфотерность гидроксидов с помощью соответствующих реакций;
5. Вычислять концентрацию ионов в растворах электролитов, их ионную силу и активность.

9.1. Диссоциация, степень диссоциации

Вещества, распадающиеся в растворах и расплавах на ионы, а поэтому проводящие электрический ток, называются *электролитами* (проводники второго рода). К электролитам относятся кислоты, щёлочи и соли, а к неэлектролитам – большинство органических соединений.

Электролитическая диссоциация – это процесс распада электролитов на ионы под действием молекул растворителей в растворах и температуры в расплавах.

Степень диссоциации (α) – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворённого вещества:
$$\alpha = \frac{N_{\text{дис.}}}{N_{\text{общ.}}}$$

Степень диссоциации выражают в долях единицы или процентах. Степень диссоциации электролитов зависит от концентрации растворов: с понижением концентрации она возрастает.

По степени диссоциации электролиты делятся на 3 группы:

I. Сильные ($\alpha > 30\%$):

- почти все простые растворимые соли. Исключения: HgCl_2 , ZnI_2 , $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, ZnCl_2 и некоторые другие;
- гидроксиды щелочных металлов и щелочноземельных: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Исключение составляют $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$;
- сильные кислоты: HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HMnO_4 , HClO_4 , и др.

II. Средней силы (α от 3% до 30%):

H_2SO_3 , H_3PO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и др.

III. Слабые ($\alpha < 3\%$):

- минеральные кислоты: H_2CO_3 , H_2SiO_3 , HNO_2 , H_3BO_3 , H_2S и др.;
- практически все органические кислоты: CH_3COOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и др.;
- слаборастворимое основание NH_4OH ;
- большинство нерастворимых солей и оснований.

Диссоциация кислот, оснований, солей

Кислоты диссоциируют на катионы водорода H^+ и анионы кислотных остатков: $\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$; $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$

Избыток катионов водорода в растворе указывает на кислую реакцию среды.

Основания при диссоциации образуют катионы металла и гидроксид-ионы OH^- : $\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-$; $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$

Избыток гидроксид-ионов в растворе определяет щелочную среду.

Соли диссоциируют с образованием ионов металлов и анионов кислотных остатков: $\text{KCl} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Cl}^-$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$

Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато. При этом каждая последующая K_d меньше предыдущей, например:

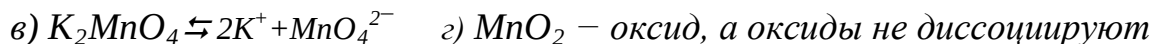


ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1. Какое вещество при диссоциации образует катион Mn^{2+} ?

а) $KMnO_4$ б) $MnSO_4$ в) K_2MnO_4 г) MnO_2

Решение: Запишем уравнения диссоциации данных веществ:



Ответ: «б»

Пример 2. При диссоциации какой молекулы образуется больше ионов?

а) $CaSO_4$ б) Ag_3PO_4 в) $Ca_3(PO_4)_2$ г) Ag_2CrO_4

Решение: Запишем уравнения диссоциации данных веществ и определим количество ионов, образуемых при их диссоциации:

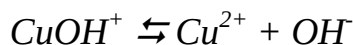
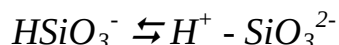
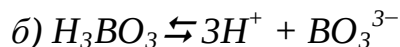
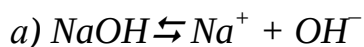


Ответ: «в»

Пример 3. В качестве катионов только ионы водорода образуют:

а) $NaOH$ б) H_3BO_3 в) $KHSiO_3$ г) $CuOHNO_3$

Решение: Запишем уравнения диссоциации данных веществ:

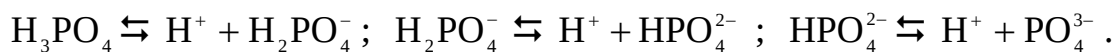


Ответ: «б»

Пример 4. Какая кислота может образовывать больше видов солей?

- а) H_2SO_4 б) HMnO_4 в) H_3PO_4 г) HClO_4

Решение: Способность многоосновных кислот образовывать не только средние, но и кислые соли, объясняется тем, что такие кислоты диссоциируют ступенчато. И чем больше атомов водорода в кислоте, тем больше она может образовывать солей. При этом одна соль будет средняя, а остальные – кислые. Основность наибольшая у H_3PO_4 . Она диссоциирует ступенчато:



Подчёркнутые ионы реально существуют в растворе фосфорной кислоты. Поэтому она может образовывать соли: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Ответ: «в»

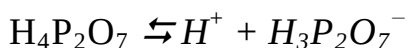
Пример 5. В растворе $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ больше ионов:

- а) $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ б) $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ в) $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ г) $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$

Решение: Многоосновные кислоты и гидроксиды, образованные многовалентными металлами диссоциируют ступенчато. Каждая ступень характеризуется своим значением константы. Причём каждая последующая ступенчатая константа диссоциации меньше предыдущей. Для этой кислоты:

$$K_{д1}=1,4 \cdot 10^{-1} \quad K_{д2}=1,1 \cdot 10^{-2} \quad K_{д3}=2,1 \cdot 10^{-7} \quad K_{д4}=1,4 \cdot 10^{-10}$$

Следовательно больше будет ионов, образуемых по I-ой ступени диссоциации:

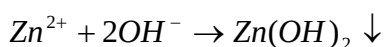
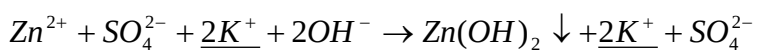
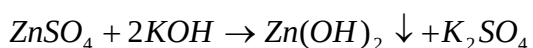


Ответ: «г».

9.2. Реакции ионного обмена

Реакции между электролитами – это реакции между их ионами (ионные реакции). Протекают они необратимо, если ионы связываются, а связывание ионов происходит в трёх случаях: 1) *при образовании осадка*; 2) *при выделении газообразного вещества*; 3) *при образовании малодиссоциирующих веществ (слабых электролитов)*.

Реакции ионного обмена записывают в виде трёх уравнений: молекулярного, молекулярно-ионных (полного и сокращённого).

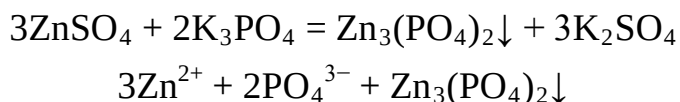


ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1. Осадок выпадет при добавлении к раствору ZnSO_4 раствора:

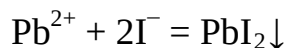
а) CH_3COOK б) KCl в) KNO_3 г) K_3PO_4

Решение: На основании таблицы растворимости (см. Приложение) можно заключить, что нерастворимая соль цинка образуется только при взаимодействии ZnSO_4 с K_3PO_4



Ответ: «г».

Пример 2. Какие вещества необходимо взять для реакции, которая выражается сокращённым ионным уравнением:



а) $\text{Pb}(\text{OH})_2$, KI б) PbCO_3 , HI в) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, AgI г) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, HI

Решение: Ионы металлов образуют при диссоциации основания и соли, но $\text{Pb}(\text{OH})_2$ является нерастворимым основанием. Поэтому для реакции надо брать любую растворимую соль свинца. Можно $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Эта соль в ответах «в» и «г». Анионы кислотных остатков образуют кислоты и соли. В данном случае можно взять сильную кислоту HI или её растворимую соль, но т.к. AgI нерастворимая соль, ответ «в» не подойдёт.

Ответ: «г» $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HI} = \text{PbI}_2\downarrow + 2\text{HNO}_3$

9.3. Амфотерные гидроксиды

Электролиты, которые при диссоциации одновременно образуют катионы водорода и гидроксид-ионы называют *амфотерными гидроксидами* или *амфолитами*. В кислой среде они проявляют основные свойства (формулу гидроксида записывают в виде основания ЭОН), а в щелочной – кислотные (формулу гидроксида записывают в виде кислоты НЭО). Например, диссоциацию амфотерного гидроксида цинка можно выразить уравнениями: $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$; $\text{H}_2\text{ZnO}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{ZnO}_2^{2-}$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1. Элементом, у которого гидроксиды трёх типов (основного, амфотерного, кислотного) является:

а) олово (№ 50) б) калий (№ 19) в) марганец (№25) г) медь (№ 29)

Решение: Только элементы побочных подгрупп (d-элементы) в низших степенях окисления образуют оксиды и гидроксиды основного характера, в промежуточных – амфотерные, а в высших – чаще кислотные или амфотерные. Из предложенных элементов к d-элементам относятся марганец и медь, но медь является элементом I группы и высшие степени окисления не проявляет.

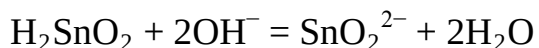
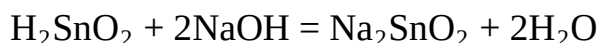
Гидроксиды марганца: $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – основной, $\text{Mn}(\text{OH})_3$ – амфотерный, HMnO_4 – кислотный.

Ответ: «в».

Пример 2. Раствор NaOH взаимодействует с:

а) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ б) $\text{Sn}(\text{OH})_2$ в) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ г) $\text{Ba}(\text{OH})_2$

Решение: С основаниями взаимодействуют кислотные и амфотерные гидроксиды. В нашем примере гидроксид олова амфотерный ($\text{Sn}(\text{OH})_2$ или H_2SnO_2), а остальные – основного характера.



Ответ: «б».

9.4. Слабые и сильные электролиты. Диссоциация слабых электролитов

Так как слабые электролиты диссоциируют частично и процесс диссоциации обратим, к ним применим закон действующих масс:

$$K_o = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

Константа равновесия диссоциации электролита называется *константой диссоциации* (K_d). Она практически не зависит от концентрации раствора и точнее, чем степень диссоциации, характеризует способность электролита распадаться на ионы. Величина K_d характеризует способность электролита диссоциировать на ионы. *Чем больше K_d , тем больше концентрация ионов, тем сильнее электролит.*

Величины K_d и α связаны между собой математическим выражением *закона разбавления Оствальда*

$$K_o = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}, \text{ где } c - \text{молярная концентрация электролита.}$$

Учитывая, что для слабых электролитов степень диссоциации очень маленькая величина $(1 - \alpha) \approx 1$, тогда $K_o = \alpha^2 \cdot c$; $\alpha = \sqrt{\frac{K_o}{c}}$

9.5. Сильные электролиты

Сильные электролиты в водных растворах диссоциируют практически полностью. Это ведёт к резкому повышению концентрации ионов в растворе, уменьшению расстояния между ними и усилению межионных взаимодействий, которые снижают подвижность ионов, что влияет на свойства электролита. Для учёта этого влияния понятие концентрации заменено активностью.

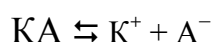
Активность молекул или ионов (a) – это их эффективная концентрация, в соответствии с которой молекулы или ионы проявляют себя в химических и физических процессах.

Связь между концентрацией (c) и активностью (a) осуществляется через коэффициент активности (f): $a = f \cdot c$

Если $f < 1$, то это означает, что движение ионов в растворе замедлено. Для сильно разбавленных растворов $f = 1$ и тогда $a = c$.

Для правильного выражения закона действующих масс в его уравнение должны входить активности или коэффициенты активностей, участвующих ионов и молекул, а не их концентрации. Тогда закон действующих масс будет применим как для слабых, так и для сильных электролитов.

Если диссоциацию сильного электролита представить схемой:



и применить закон действующих масс, то получим:

$$K_a = \frac{a_{K^+} \cdot a_{A^-}}{a_{KA}} \quad \text{или} \quad K_a = \frac{f_K \cdot f_A}{f_{KA}}$$

K_a – термодинамическая константа.

Таким образом, для растворов сильных электролитов заменяют:

- истинную концентрацию (c) на эффективную (кажущуюся) или **активность (a)**;
- истинную степень диссоциации (α) на кажущуюся степень диссоциации или **коэффициент активности (f)**;
- аналитическую константу диссоциации (K_d) на **термодинамическую константу диссоциации (K_a)**.

Коэффициент активности учитывает взаимодействие данного иона с окружающей средой. Величина коэффициента активности зависит: от заряда иона, концентрации ионов в растворе, концентрации посторонних ионов, присутствующих в растворе. Количественно эта зависимость выражается через ионную силу раствора. Величина коэффициента активности понижается с возрастанием ионной силы раствора.

Ионной силой раствора (μ) называется величина электрического поля в растворе, являющаяся мерой электростатического взаимодействия между всеми ионами раствора.

Ионная сила раствора – это полусумма произведений концентраций каждого из видов ионов (c_i) на квадрат заряда данного иона:

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2) = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

- Для растворов бинарных электролитов, состоящих из одновалентных ионов, например, NaCl, HNO₃ и т.д. $\mu = c$
- Для трехионных электролитов, например H₂SO₄, MgCl₂, K₂CrO₄, $\mu = 3 \cdot c$
- Для растворов бинарных электролитов, состоящих из двухвалентных ионов, например, CuSO₄, MgSO₄ $\mu = 4 \cdot c$
- Для растворов электролитов, распадающихся на 4 иона, например, AlCl₃, K₃PO₄ и т.д. $\mu = 6 \cdot c$

Для очень разбавленных растворов зависимость коэффициента активности от ионной силы раствора выражается формулой Дебая и Гюккеля:

$$\lg f = -\frac{1}{2} z^2 \sqrt{\mu}$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1. Какова концентрация ионов [NH₄⁺] в 0,1 м растворе NH₄OH, если степень диссоциации (α) равна $1,33 \cdot 10^{-2}$?

а) $1,33 \cdot 10^{-3}$ б) $1,33 \cdot 10^{-4}$ в) $1,33 \cdot 10^{-5}$ г) $1,33 \cdot 10^{-1}$

Решение: $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ (бинарный электролит. т.к. диссоциирует на один катион и один анион). Концентрации ионов в растворе бинарного электролита равна $c \cdot \alpha$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4\text{OH}] = c \cdot \alpha = 0,1 \cdot 1,33 \cdot 10^{-2} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Ответ: «а»

Пример 2. Концентрация ионов водорода в 0,2 м растворе НСООН равна $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Какова константа диссоциации муравьиной кислоты если её степень диссоциации равна $3 \cdot 10^{-2}$?

а) $1,6 \cdot 10^{-3}$ б) $1,8 \cdot 10^{-3}$ в) $1,8 \cdot 10^{-4}$ г) $1,8 \cdot 10^{-6}$

Решение: Для слабых электролитов $K_d = \alpha^2 \cdot c = (3 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,2 = 1,8 \cdot 10^{-4}$

Ответ: в.

Пример 3. Вычислить ионную силу 0,01м раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, к одному литру которого добавили 0,05 моль NaCl .

Дано:	Решение:
$[\text{Ca}^{2+}] = 0,01 \text{ моль / л}$	В растворе находится 4 вида ионов:
$[\text{NO}_3^-] = 2 \cdot 0,01 = 0,02 \text{ моль / л}$	$\text{Ca}^{2+}, \text{NO}_3^-, \text{Na}^+, \text{Cl}^-$
$[\text{Na}^+] = 0,05 \text{ моль / л}$	$\mu = \frac{1}{2} \cdot (c_1 \cdot z_1^2 + c_2 \cdot z_2^2 + c_3 \cdot z_3^2 + c_4 \cdot z_4^2)$
$[\text{Cl}^-] = 0,05 \text{ моль / л}$	$\mu = \frac{1}{2} \cdot (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = \frac{1}{2} \cdot 0,16 = 0,08$
$\mu - ?$	Ответ: $\mu = 0,08$

Пример 4. Вычислить ионную силу раствора и активность ионов в 0,025м растворе CuSO_4 .

Дано:	Решение:
$[\text{Cu}^{2+}] = 0,025 \text{ моль / л}$	1. Находим ионную силу раствора (μ):
$[\text{SO}_4]^{2-} = 0,025 \text{ моль / л}$	$\text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
$\mu - ?$	Это бинарный электролит, состоящий из
$a_{\text{Cu}^{2+}} - ?$	двухвалентных ионов, поэтому
$a_{\text{SO}_4^{2-}} - ?$	$\mu = 4 \cdot c = 4 \cdot 0,025 = 0,1$
	2. Коэффициент активности находим по таблице приложения: $f = 0,44$
	3. Активность будет равна: $a = f \cdot c$
	$a_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,025 \cdot 0,44 = 0,011 = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$

Ответ: $\mu = 0,1$; $a = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Составьте уравнения диссоциации следующих электролитов: H_2SO_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, CuOHNO_3 , K_2HPO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrOHCl_2 , Na_2SiO_3 , $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$.
2. Составьте уравнения электролитической диссоциации гидроксида марганца (III) по типу основания и по типу кислоты.
3. Запишите выражения констант диссоциаций (K_d) по I ступени для сероводородной и угольной кислот. Укажите какая из них является более сильным электролитом.
4. По ионным уравнениям составьте уравнения реакций в молекулярной форме:

а) $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	в) $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
б) $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{OH}^- \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$	г) $3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow$
5. Вычислите ионную силу 0,12н раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, содержащего кроме того 0,02н H_2SO_4 . (Ответ: 0,33)

Глава 10. Произведение растворимости

Студент должен уметь:

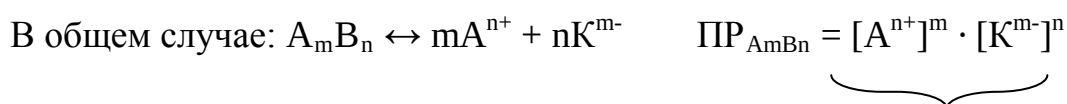
1. Вычислять растворимость электролита по величине произведения растворимости и наоборот;
2. Производить расчеты на определение условий образования и растворения осадков в зависимости от концентраций ионов электролита.

Сильные электролиты полностью диссоциируют на ионы. Среди них есть хорошо растворимые и труднорастворимые вещества, но абсолютно нерастворимых веществ в природе нет. Хотя бы ничтожно малая часть труднорастворимого вещества перейдет в раствор. Такая концентрация будет отвечать предельно разбавленному раствору, и растворенная часть (например, BaSO_4) будет находиться в виде ионов (Ba^{2+} и SO_4^{2-}). Кристаллы твердой фазы

состоят из связанных ионов. Со временем устанавливается подвижное равновесие между твердой фазой (осадком) и ионами в растворе:



Произведение растворимости (ПР) – постоянная величина при данной температуре – представляет собой произведение концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита в степенях их стехиометрических коэффициентов.



ионное произведение (ИП)

Величины ПР труднорастворимых электролитов приведены в таблице приложения. Чем меньше величина ПР, тем менее растворимо данное соединение.

Между растворимостью вещества и величиной его произведения растворимости существует связь, выражаемая формулой:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}_{A_mB_n}}{m^m + n^n}} \quad (S - \text{растворимость, в моль/л})$$

Формулы для расчета растворимости и ПР.

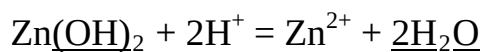
Тип электролита	Растворимость, моль/л	ПР
1. Бинарный электролит (типа BaSO ₄ , CaCO ₃ и др.)	$S = \sqrt{\text{ПР}}$	ПР=S ²
2. Трехионный электролит (типа CaF ₂ , Ag ₂ CrO ₄ и др.)	$S = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}}$	ПР=4S ³
3. Четырехионный электролит (типа Ag ₃ PO ₄ , BiJ ₃ и др.)	$S = \sqrt[4]{\frac{\text{ПР}}{27}}$	ПР=27S ⁴
4. Пятиионный электролит (типа Ca ₃ (PO ₄) ₂ , Bi ₂ J ₃ др.)	$S = \sqrt[5]{\frac{\text{ПР}}{108}}$	ПР=108S ⁵

Физический смысл величины ПР выражается **правилом произведения растворимости**: «Как бы не изменялись молярные концентрации ионов труднорастворимого электролита в насыщенном растворе, их произведение при данной температуре остается величиной постоянной».

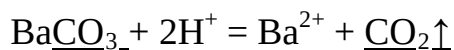
Из правила ПР вытекают условия образования и растворения осадков. Условием образования осадка является неравенство $ИП > ПР$. Осадок будет образовываться в пересыщенном растворе до тех пор, пока раствор не станет насыщенным. Это достигается прибавлением сильного электролита, содержащего одноимённый ион с труднорастворимым электролитом. Например, если к раствору $BaSO_4$ (нерастворимая соль) прилить растворимой соли бария или серной кислоты, это приведёт к наиболее полному осаждению $BaSO_4$.

Условием растворения осадка является неравенство $ИП < ПР$. Осадок растворяется в том случае, если раствор ненасыщен. Концентрацию ионов труднорастворимого электролита можно понизить следующими способами:

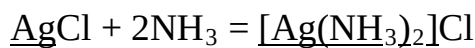
1. Связать один из ионов осадка с ионом растворителя в малодиссоциирующее соединение:



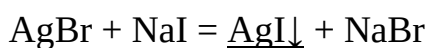
2. Связать ион осадка в газообразный продукт:



3. Ион осадка связать в прочный комплекс:



4. Ион осадка перевести в его менее растворимое соединение:



$$ПР_{AgBr} (6,3 \cdot 10^{-13}) > ПР_{AgI} (1,5 \cdot 10^{-16})$$

Осадок AgI образуется, т.к. $[Ag^+] \cdot [I^-] > ПР_{AgI}$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Вычисление растворимости электролита по величине произведения растворимости

Пример 1. При комнатной температуре произведение растворимости хлорида серебра равно $1,2 \cdot 10^{-10}$. Вычислить растворимость соли в молях граммах на литр.

Дано:

$$ПР_{AgCl} = 1,2 \cdot 10^{-10}$$

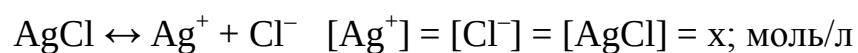
$S(AgCl)$ моль/л – ?

$S(AgCl)$ г/л – ?

$$M(AgCl) = 143,5 \text{ г/моль}$$

Решение

1. Определим растворимость в моль/л, на основании величины ПР



$$ПР_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = x^2$$

Таким образом мы получили $ПР = x^2$ $x = \sqrt{ПР}$, т.е задачу можно решить, используя формулу для бинарных электролитов: $S = \sqrt{ПР}$

$$4) x = \sqrt{ПР} = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-10}} = 1,09 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

5) Чтобы найти растворимость в г/л, необходимо молярную растворимость умножить на молярную массу $AgCl$, исходя из формулы: $m = M \cdot v$

$$S_{(г/л)} = 1,09 \cdot 10^{-5} \cdot 143,5 = 0,00172 \text{ г/л}$$

Ответ: Растворимость $AgCl$ равна 0,00172 г/л

Вычисление произведения растворимости труднорастворимого электролита по его растворимости

При решении задач по теме «Произведение растворимости» объём раствора равен объёму растворителя.

Пример 3. Растворимость фосфата серебра при $20^\circ C$ равна $6,15 \cdot 10^{-3}$ г/л. Определить $ПР_{Ag_3PO_4}$.

Дано:	Решение
$S(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 6,15 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$	1) Определить растворимость соли в моль/л
$t = 20^\circ \text{C}$	$\nu = \frac{m}{M}$
$M(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 418,58 \text{ г/моль}$	
$\text{ПР}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = ?$	$\nu(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = \frac{6,15 \cdot 10^{-3}}{418,5} = 1,46 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$
	2) Вычислим ПР соли
	$\text{Ag}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow 3\text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-}$
$\text{ПР}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$	
$[\text{PO}_4^{3-}] = [\text{Ag}_3\text{PO}_4] = 1,46 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$	
$[\text{Ag}^+] = 3 \cdot [\text{Ag}_3\text{PO}_4] = 3 \cdot 1,46 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$	
$6) \text{ПР}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 1,46 \cdot 10^{-5} \cdot (4,4 \cdot 10^{-5})^3 = 1,24 \cdot 10^{-18}.$	
Ответ: Произведение растворимости фосфата серебра равно $1,24 \cdot 10^{-18}$.	

Определение возможности образования осадка в зависимости от концентрации ионов электролита

Пример 4. Выпадет ли осадок при смешивании 10 мл 0,01М раствора BaCl_2 и 5 мл 0,1М раствора Na_2SO_4 ?

Дано:	Решение
$C(\text{BaCl}_2) = 0,01 \text{ моль/л}$	1) $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl}$
$V(\text{BaCl}_2) = 10 \text{ мл}$	2) Найдем концентрации ионов:
$\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$	а) до смешивания солей:
$C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/л}$	$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{BaCl}_2] = 0,01 \text{ моль/л.}$
$V(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ мл}$	$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ моль/л.}$
$\text{ИП} > \text{ПР} - ?$	б) после смешивания солей:
	$[\text{Ba}^{2+}] = 0,01 \cdot 10 / (10+5) = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$
	$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,1 \cdot 10 / (10+5) = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$
$\text{ИП}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 6,7 \cdot 10^{-3} \cdot 3,3 \cdot 10^{-3} = 2,2 \cdot 10^{-4}.$	
$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] > \text{ПР}_{\text{BaSO}_4}$	
$\underbrace{\hspace{1cm}}_{2,2 \cdot 10^{-4}} \quad \underbrace{\hspace{1cm}}_{1,1 \cdot 10^{-10}}$	

Ответ: Осадок образуется.

Пример 5. Произведение растворимости MgS равно $2,0 \cdot 10^{-15}$. Образуется ли осадок MgS при смешивании равных объемов 0,004Н и раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и 0,0006Н раствора Na_2S ?

Дано:	Решение
$C_f(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 0,004$ моль/л	1) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{MgS} \downarrow + 2\text{NaNO}_3$.
$C_f(\text{Na}_2\text{S}) = 0,0006$ моль/л	2) Переведем молярные концентрации эквивалентов солей в молярные:
$\text{IP}(\text{MgS}) = 2,0 \cdot 10^{-15}$	$M(f(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)) = \frac{1}{2} M(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2); M(f(\text{MgS})) = \frac{1}{2} M(\text{MgS})$
ИП > ПР - ?	Т.к. молярные массы эквивалентов данных солей в 2 раза меньше их молярных масс, то молярные концентрации этих солей будут в 2 раза меньше молярных концентраций эквивалентов.

$C(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 0,004/2 = 0,002$ моль/л; $C(\text{Na}_2\text{S}) = 0,0006/2 = 0,0003$ моль/л.

3) Определим концентрации ионов:

а) до смешивания солей:

$[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Mg}(\text{NO}_3)_2] = 0,002$ моль/л; $[\text{S}^{2-}] = [\text{Na}_2\text{S}] = 0,0003$ моль/л.

б) после смешивания солей:

При смешивании равных объемов растворов солей концентрации ионов уменьшаются в 2 раза.

$[\text{Mg}^{2+}] = 0,002/2 = 0,001$ моль/л; $[\text{S}^{2-}] = 0,0003/2 = 0,00015$ моль/л.

$\text{ИП}(\text{MgS}) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} = 1,5 \cdot 10^{-7}$.

Так как $\text{ИП} (1,5 \cdot 10^{-7}) > \text{ПР} (2,0 \cdot 10^{-15})$, то осадок образуется.

Ответ: осадок образуется.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Растворимость MgF_2 при некоторой температуре равна 0,001 моль/л. Чему равно $\text{PP}(\text{MgF}_2)$?

- а) $4 \cdot 10^{-5}$ б) $4 \cdot 10^{-7}$ в) $4 \cdot 10^{-9}$ г) $4 \cdot 10^{-11}$

Ответ: «в»

2. Произведение растворимости хлорида серебра при 25°C равно $1,7 \cdot 10^{-10}$. Растворимость соли в моль/л при указанной температуре равна:

- а) $13 \cdot 10^{-6}$ б) $1,3 \cdot 10^{-6}$ в) $2,6 \cdot 10^{-7}$ г) $2,6 \cdot 10^{-8}$

Ответ: «а»

3. Для растворения 1,16 г PbI_2 при некоторой температуре потребовалось 2 л воды. Произведение растворимости соли равно:

- а) $8,13 \cdot 10^{-9}$ б) $8,45 \cdot 10^{-9}$ в) $8,7 \cdot 10^{-9}$ г) $8,9 \cdot 10^{-9}$

Ответ: «а»

4. Выпадает ли осадок PbI_2 при смешивании 100 мл 0,005 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 200 мл 0,01 М раствора KI ?

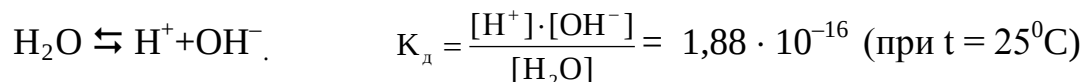
Ответ: осадок образуется.

Глава 11. Ионное произведение воды, водородный показатель

Студент должен уметь:

1. Рассчитывать pH растворов слабых и сильных электролитов;
2. Вычислять концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов на основании значения pH и pOH .

Вода является очень слабым амфотерным электролитом:



$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m}{M} = \frac{1000 \text{ г / л}}{18 \text{ г / моль}} = 55,56 \text{ моль/литр}$$

$$[H^+]\cdot[OH^-] = K_d \cdot [H_2O] = 1,88 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14} \quad K_B = [H^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14}$$

Это уравнение показывает, что для воды и водных растворов при определённой температуре произведение концентраций ионов воды ($[H^+]$ и $[OH^-]$) есть величина постоянная. Она называется **ионным произведением воды** и обозначается: K_B или K_{H_2O} .

Так как при диссоциации молекул воды образуется равное количество ионов водорода и гидроксид-ионов, то если:

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

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

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

Для характеристики среды удобнее пользоваться не концентрациями ионов, а выражать логарифмически – в виде отрицательных логарифмов этих величин, обозначаемых «р» (показатель).

Водородный показатель (рН) – это десятичный логарифм ионов водорода, взятый с обратным знаком. **$pH = -\lg [H^+]$**

Гидроксильный показатель (рОН) – это десятичный логарифм гидроксид-ионов, взятый с обратным знаком. **$pOH = -\lg [OH^-]$**

Ионное произведение также можно выразить в логарифмической форме:

$$pH + pOH = pK_{H_2O} = 14.$$

Однако при значительных концентрациях взаимодействие между ионами становится сильным и водородный показатель нужно рассчитывать как отрицательный логарифм активностей (а) и коэффициентов активностей (f) этих ионов:

$$pH = -\lg a_{H^+} \text{ или } pH = -\lg f[H^+]$$

При концентрациях ниже 0,01 моль/л отлинием активности от концентрации можно пренебречь.

$$\left. \begin{array}{l} [H^+] = C \text{ (кислоты)} \\ [OH^-] = C \text{ (основания)} \end{array} \right\} \text{ Для сильных электролитов}$$

$$\left. [H^+] = \sqrt{K_{ок-ты} \cdot C_{к-ты}} \right\} \text{ Для слабых электролитов}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{осн}} \cdot C_{\text{осн}}}$$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Определение водородного показателя по известным значениям концентраций катионов водорода и гидроксид-ионов

Пример 1. Определить pH водного раствора, если концентрация катионов водорода в нём составляет 10^{-5} моль/л.

Дано:	Решение
$[\text{H}^+] = 10^{-5}$ моль/л	1. Так как концентрация катионов водорода в растворе мала, можно воспользоваться формулой: $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$
pH – ?	$\text{pH} = -\lg 10^{-5} = -(-5) = 5$

Ответ: pH=5

Пример 2. Вычислить pH раствора, концентрация катионов водорода в котором составляет 0,1 моль/л, коэффициент активности равен 0,796.

Дано:	Решение
$[\text{H}^+] = 10^{-1}$ моль/л	1. Концентрация катионов водорода в данном случае достаточно велика, поэтому для расчёта необходимо воспользоваться формулой: $\text{pH} = -\lg f[\text{H}^+]$
$f = 0,796$	2. $\text{pH} = -\lg(0,796 \cdot 10^{-1}) = 1,10$.
pH – ?	

Ответ: pH=1,10.

Пример 3. Вычислить pH и pOH раствора, если концентрация ионов водорода в нём составляет $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Дано:	Решение
$[\text{H}^+] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л	1. $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$
pH – ?	$\text{pH} = -\lg 2,5 \cdot 10^{-3} = -(\lg 2,5 + \lg 10^{-3}) = -(0,3979 + 3) = 2,6$
pOH – ?	2. $\text{pH} + \text{pOH} = 14$
	$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 2,6 = 11,4$
	$\text{pOH} = 11,4$

Ответ: pH=2,6.

Вычисление концентраций катионов водорода и гидроксид-ионов по данным значениям рН и рОН.

Пример 4. Вычислите концентрацию ионов водорода в растворе, рН которого равен 8,48.

Дано:	Решение
рН = 8,48	I способ
	1. $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ $\lg[\text{H}^+] = -\text{pH}$
$[\text{H}^+] = ?$	-1 +1 —
	$\lg [\text{H}^+] = -8,48 = 9,52^* = 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$

Логарифм отрицательного числа переводим в условно положительную форму. Для этого от характеристики отнимем единицу ($-8-1 = -9$), а к мантиссе эту единицу прибавим ($-0,48+1=+0,52$), а затем воспользуемся таблицей антилогарифмов и найдем число, соответствующее логарифму 52. Оно равно 3,3.

II способ

- $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] ; [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$
- $[\text{H}^+] = 10^{-8,48} = 10^{-8} \cdot 10^{-0,48} = 0,0000000033 = 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$

Ответ: $[\text{H}^+] = 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$

Расчёт рН сильных электролитов

Пример 5. Определите рН водного раствора, содержащего 0,001 моль/л H_2SO_4 . Принимая, что H_2SO_4 диссоциирует полностью.

Дано:	Решение
$\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,001$ моль/л	1. При диссоциации молекул H_2SO_4 образуется два катиона водорода:
рН – ?	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ $2 \cdot 0,001$ $0,001$

Из одного моля кислоты образуется 2 моль ионов водорода, соответственно

из 0,001 моль кислоты образуется 0,002 моль ионов водорода.

$$[\text{H}^+] = 2 \cdot 0,001 = 0,002 \text{ моль/л.}$$

$$2) \text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 0,002 = -\lg 2 \cdot 10^{-3} = -\lg 2 - \lg 10^{-3} = -0,3 - (-3) = 2,7.$$

Ответ: pH = 2,7.

Пример 6. Определите pH раствора NaOH, содержащего 0,001 моль/л NaOH, если степень диссоциации составила 84%.

Дано:	Решение
$C(\text{NaOH}) = 0,001 \text{ моль/л}$	1. $\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
$\alpha = 84\%$	Отсюда: $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 0,001 \text{ моль/л}$
pH – ?	$[\text{OH}^-] = C \cdot \alpha = 0,001 \cdot 84 = 0,084 = 8,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$
	2. $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 8,4 \cdot 10^{-2} = -\lg 8,4 - \lg 10^{-2} =$ $= -0,92 - (-2) = 1,88$

$$3. \text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}; \text{pH} = 14 - 1,88 = 12,12$$

Ответ: pH = 12,12.

Пример 7. Определите pH раствора HNO_2 с содержанием кислоты 0,1 моль/л, если константа диссоциации азотистой кислоты составила $5 \cdot 10^{-4}$.

Дано:	Решение
$C(\text{HNO}_2) = 0,1 \text{ моль/л}$	1. $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$ Отсюда $[\text{H}^+] = [\text{NO}_2^-] = x$
$K_{\text{д}}(\text{HNO}_2) = 5 \cdot 10^{-4}$	$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{x \cdot x}{0,1} = 5 \cdot 10^{-4}$
pH – ?	$x^2 = 5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1$

$$x = \sqrt{5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = \sqrt{5 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-1}} = \sqrt{5 \cdot 10^{-5}} = \sqrt{50 \cdot 10^{-6}} = 7,07 \cdot 10^{-3}.$$

$$2. \text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 7 \cdot 10^{-3} = -\lg 7 - \lg 10^{-3} = -0,84 - (-3) = 2,16.$$

Ответ: pH = 2,16.

Расчёт pH слабых электролитов

Пример 8. Вычислить pH 0,01N раствора уксусной кислоты, константа диссоциации которой равна $1,75 \cdot 10^{-5}$.

Дано:	Решение
$C_f(\text{CH}_3\text{COOH})$ $= 0,01$ моль/литр	Так как CH_3COOH – одноосновная кислота, то $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_f(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,01$ моль/л
$K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) =$ $1,75 \cdot 10^{-5}$	1. Для слабой кислоты концентрация ионов водорода определяется по формуле:
pH – ?	1) $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{кислоты}} \cdot C_{\text{кислоты}}}$ $[\text{H}^+] = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-2}} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-7}} = \sqrt{17,4 \cdot 10^{-8}} = 4,17 \cdot 10^{-4}$ моль/л
	2. $\text{pH} = -\lg 4,17 \cdot 10^{-4} = -(\lg 4,17 + \lg 10^{-4}) = 3,38$
Ответ: pH = 3,38.	

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Концентрация ионов водорода $[\text{H}^+]$ равна 0,02 моль/л. Водородный показатель этого раствора равен:

- а) 1,50 б) 1,60 в) 1,70 г) 1,80

Ответ: «в»

2. Концентрация ионов $[\text{OH}^-]$ в растворе составляет 10^{-4} моль/л. Чему равна концентрация ионов водорода в моль/л ?

- а) 10^{-10} б) 10^{-12} в) 10^{-4} г) 10^{-6}

Ответ: «а»

3. pH 0,1 н раствора NaOH равен ?

- а) 1 б) 2 в) 3 г) 4

Ответ: «б»

4. Вычислите pH 0,017М раствора муравьиной кислоты ($K_{\text{нсоон}} = 1,77 \cdot 10^{-4}$)

Ответ: 2,76

5. pH некоторого раствора HNO_3 равен 3,4. Сколько граммов кислоты содержится в 10 л такого раствора? (Степень диссоциации HNO_3 в растворе считать 100%).

Ответ: 0,252 г

Глава 12. Гидролиз солей

Студент должен уметь:

1. Определять характер гидролиза и реакцию среды соли.
2. Составлять ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций гидролиза.
3. Вычислить степень и константу гидролиза.
4. Вычислить pH соли, исходя из типа гидролиза соли.

12.1 Определение характера гидролиза солей, написание уравнений реакций гидролиза

Гидролизом солей называют реакции обмена между водой и растворёнными в ней солями, приводящие к образованию малодиссоциированных соединений. Отсюда, можно заключить, что соли, образованные *сильными кислотами и сильными основаниями* (K_2SO_4 , $NaNO_3$, KCl и др.) *гидролизу не подвергаются*.

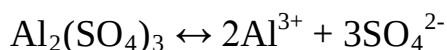
Характер процесса гидролиза зависит от природы кислоты и основания, образующих соль, при этом *характер гидролиза* определяет слабый электролит, а *реакцию среды* – сильный электролит, которые образуют соль. Например:

Электролит	Электролит, образующий соль		Характер гидролиза	Реакция среды
	основание	кислота		
$Al(NO_3)_3$	слабое	сильная	по катиону	кислая
KCN	сильное	слабая	по аниону	щелочная
$(NH_4)_2S$	слабое	слабая	по катиону и аниону	нейтральная

Алгоритм составления уравнений гидролиза

Рассмотрим на примере гидролиза сульфата алюминия:

1. Определить состав соли, то есть указать, каким по силе основанием и какой по силе кислотой образована данная соль.



$\text{Al}(\text{OH})_3$ – слабое основание, H_2SO_4 – сильная кислота, следовательно, характер гидролиза – по катиону.

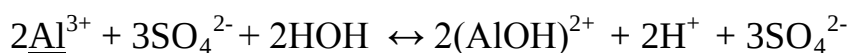
Гидролиз протекает в несколько ступеней, но уравнения гидролиза записывают чаще по I ступени, так как *гидролиз по I ступени протекает наиболее полно*.

2. Составить сокращённое ионное уравнение реакции I ступени гидролиза с участием иона слабого электролита и воды:



При этом один катион алюминия связывает один гидроксид-ион воды и образует гидроксо-катион алюминия.

3. Внести в левую и правую части уравнения не участвующие в гидролизе ионы (сульфат-ионы) и составить полное ионное уравнение:



4. Объединить ионы в молекулы и записать молекулярное уравнение гидролиза: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2(\text{AlOH})\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

Продуктами гидролиза являются серная кислота и основная соль – гидроксосульфат алюминия.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Определение возможности и характера гидролиза соли

Пример 1. Гидролизу не подвергается соль

а) FeCl_3 б) NaCl в) Na_2CO_3 г) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Решение: Гидролизу не подвергаются соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями.

а) FeCl_3 – соль, образованная слабым основанием ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) и сильной кислотой (HCl). Гидролиз протекает по катиону.

б) NaCl – соль, образованная сильным основанием (NaOH) и сильной кислотой (HCl). Соль гидролизу не подвергается.

в) Na_2CO_3 – соль, образованная сильным основанием (NaOH) и слабой кислотой (H_2CO_3). Гидролиз протекает по аниону.

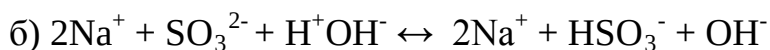
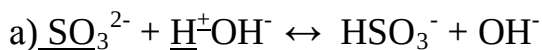
г) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ – соль, образованная слабым основанием (NH_4OH) и слабой кислотой (H_2S). Гидролиз протекает по катиону и аниону.

Ответ: «б».

Пример 2. Гидролиз по аниону протекает при растворении соли

а) NH_4NO_3 б) CrCl_3 в) $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ г) Na_2SO_3

Решение: Гидролиз по аниону протекает в том случае, если соль образована сильным основанием и слабой кислотой. В данном примере только соль Na_2SO_3 образована сильным основанием NaOH и слабой кислотой H_2SO_3 :

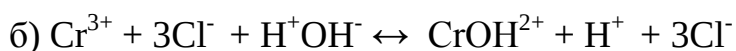
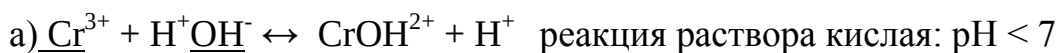


Ответ: «г».

Пример 3. Кислую среду имеет водный раствор соли

а) CrCl_3 б) CH_3COONa в) KNO_3 г) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Решение: Кислая реакция среды возникает в том случае, если гидролиз соли протекает по катиону. Из предложенных солей только соль CrCl_3 образована слабым основанием $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и сильной кислотой HCl , и её гидролиз протекает по катиону:



Ответ: «а».

Пример 4. Наибольшую величину pH при гидролизе имеет соль:

- а) K_2SO_3 б) $FeCl_3$ в) CH_3COONH_4 г) $NaCl$

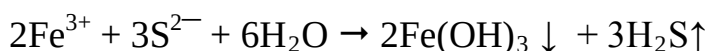
Решение: Наибольшая величина pH характерна для щелочной среды ($pH > 7$), а щелочную среду имеют соли, которые подвергаются гидролизу по аниону. Из предложенных солей, только соль K_2SO_3 образована сильным основанием и слабой кислотой, поэтому данная соль подвергается гидролизу по аниону. Соответствующее уравнение реакции в сокращенной ионной форме свидетельствует, что в результате гидролиза в растворе этой соли появляются гидроксид-ионы: $SO_3^{2-} + HON \leftrightarrow HSO_3^- + OH^-$. Следовательно, раствор K_2SO_3 имеет щелочную реакцию, $pH > 7$.

Ответ: «а».

Пример 5. Полному гидролизу подвергается соль:

- а) Fe_2S_3 б) $Al_2(SO_4)_3$ в) Na_2SO_4 г) $(NH_4)_2CO_3$

Решение: Полному гидролизу подвергается соль, образованная слабым многокислотным основанием и слабой многоосновной кислотой. Такие соли гидролизуются с образованием продуктов полного разложения солей (нерастворимых или газообразных соединений). Fe_2S_3 – соль, образованная слабым многокислотным основанием $Fe(OH)_3$ и слабой многоосновной кислотой H_2S : $Fe_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 \downarrow + 3H_2S \uparrow$



Ответ: «а».

Определение условий усиления и подавления гидролиза

Пример 6. Гидролиз Na_2CO_3 усиливается при добавлении к соли раствора:

- а) K_2CO_3 б) $NaCl$ в) Na_2SO_4 г) HCl

Решение: Гидролиз соли является обратимым процессом. Поэтому к нему применим принцип Ле-Шателье. Усиливает гидролиз разбавление раствора соли, что равносильно увеличению концентрации одного из реагентов (воды) или удаление (связывание) одного из продуктов гидролиза из сферы реакции в

виде труднорастворимого осадка, газа или малодиссоциирующего вещества. Первые три соли (K_2CO_3 , $NaCl$, Na_2SO_4) содержат одноименные ионы с Na_2CO_3 (Na^+ или CO_3^{2-}) и они будут подавлять гидролиз Na_2CO_3 . Только HCl может связывать один из ионов карбоната натрия (CO_3^{2-}) и усилить гидролиз соли.

$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$. **Ответ:** «Г».

12.2 Количественные характеристики гидролиза

Количественно гидролиз характеризуется константой гидролиза и степенью гидролиза.

Константа гидролиза ($K_{гидр.}$) - это отношение произведения концентраций продуктов гидролиза к концентрации негидролизированных ионов соли.

Степень гидролиза ($h_{гидр.}$) - это отношение концентрации гидролизованной соли к общей ее концентрации в данном растворе:

$$h_{гидр.} = \frac{C_{гидр.}}{C_{общ}},$$

где C – концентрация, моль/л

Формулы для расчета констант и степеней гидролиза солей

Гидролизующие соли	$K_{гидр.}$ (константа гидролиза)	h гидролиза (степень гидролиза)
1. Соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты	$K_{гидр.} = \frac{K_{H_2O}}{K_{основ.}}$	$h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{осн.} \cdot K_{соли}}}$
2. Соль образована катионом сильного основания и анионом слабой кислоты	$K_{гидр.} = \frac{K_{H_2O}}{K_{кислоты}}$	$h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{осн.} \cdot K_{соли}}}$
3. Соль образована катионом слабого основания и анионом слабой кислоты	$K_{гидр.} = \frac{K_{H_2O}}{K_{осн.} \cdot K_{кислоты}}$	$h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{осн.} \cdot K_{кисл.}}}$

Примечание: для соли, образованной слабым однокислотным основанием и слабой многоосновной кислотой степень гидролиза рассчитывается по формуле:

$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{осн.} \cdot K_{кисл.}}}$$

где $K_{кисл}$ - константа диссоциации слабой кислоты по второй ступени.

*Формулы для расчёта pH и pOH в растворах гидролизующих солей**

1. Соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты	$pH = 7 + \frac{1}{2} \lg K_{осн.} - \frac{1}{2} \lg C_{соли}$ или $pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{осн.} + \frac{1}{2} pC_{соли}$ $pOH = 14 - pH$
2. Соль образована катионом сильного основания и анионом слабой кислоты	$pH = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{кисл.} + \frac{1}{2} \lg C_{соли}$ или $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{кисл.} - \frac{1}{2} pC_{соли}$ $pOH = 7 + \frac{1}{2} \lg K_{кисл.} - \frac{1}{2} \lg C_{соли}$ $pOH = 7 - \frac{1}{2} pK_{кисл.} + \frac{1}{2} 2 pC_{соли.}$
3. Соль образована катионом слабого основания и анионом слабой кислоты	$pH = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{кисл.} + \frac{1}{2} \lg C_{осн.}$ или $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{кисл.} - \frac{1}{2} pK_{осн.}$
4. Соль образована анионом многоосновной кислоты.	$pH = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{кисл.} + \frac{1}{2} \lg C_{соли}$ или $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{кисл.} - \frac{1}{2} pC_{соли}$
5. Кислая соль	$pH = \frac{1}{2} pK_1 + \frac{1}{2} pK_2$

Примечание: * Данные формулы выводятся на основании уравнений констант гидролиза.

$pK_{кисл.} = - \lg K_{кислоты};$

$pK_{осн.} = - \lg K_{основания};$

$pC_{соли} = - \lg C_{соли}$

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1. Рассчитайте константу гидролиза хлорида аммония NH_4Cl , $K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

Решение: NH_4Cl – соль, образованная слабым основанием NH_4OH и сильной кислотой HCl . Следовательно,

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{основания}}}; \quad K_{\text{гидр.}} = \frac{10^{-14}}{1,77 \cdot 10^{-5}} = 0,565 \cdot 10^{-9} = 5,65 \cdot 10^{-10}$$

Ответ: $K_{\text{гидр.}}(\text{NH}_4\text{Cl}) = 5,65 \cdot 10^{-10}$

Пример 2. Найдите степень гидролиза 0,001н CH_3COOK и pH этого раствора

$$K_{\text{гидр.}}(\text{CH}_3\text{COOK}) = 1,75 \cdot 10^{-3}$$

Решение: Степень гидролиза рассчитывают по формуле:

$$h_{\text{гидр.}} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3}}} = \sqrt{0,57 \cdot 10^{-6}} = 0,75 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 0,075\%$$

Уравнение гидролиза CH_3COOK : $\text{CH}_3\text{COOK} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{KOH}$

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{C(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot C(\text{KOH})}{C(\text{CH}_3\text{COOK})}$$

Концентрация образовавшейся при гидролизе CH_3COOH равна концентрации ионов OH^- , тогда

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{C^2(\text{OH}^-)}{C(\text{CH}_3\text{COOK})}$$

Используя это выражение, можно определить pH раствора:

$$C(\text{OH}^-) = \sqrt{K_{\text{гидр.}} \cdot C_{(\text{CH}_3\text{COOK})}} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}}} C_{(\text{CH}_3\text{COOK})}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} \cdot 10^{-3}} \\ = \sqrt{0,57 \cdot 10^{-12}} = 0,75 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л;}$$

$$C_{\text{H}^+} = \frac{10^{-14}}{0,75 \cdot 10^{-6}} = 1,32 \cdot 10^{-8}; \quad \text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 1,32 \cdot 10^{-8} = 7,9.$$

Ответ: pH=7,9

Пример 3. Вычислить pH и pOH 1м раствора хлорида аммония NH_4Cl .

Решение: NH_4Cl – соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\lg 1,76 \cdot 10^{-5}) - \frac{1}{2} \lg 1 = 7 - 2,38 = 4,62.$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 4,62 = 9,38$$

Ответ: pH = 4,62, pOH = 9,38

Пример 4. Вычислить pH при гидролизе 0,1 моль/л раствора хлорида алюминия.

Решение: AlCl_3 – соль, образованная сильной кислотой и слабым основанием.

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} + \frac{1}{2} \text{p}C_{\text{соли}}$$

$$K(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1,38 \cdot 10^{-9}, \text{p}K \text{ Al}(\text{OH})_3 = 8,86$$

$$C_{\text{соли}} = 10^{-1} \text{ моль/л}, \text{p}C = -\lg 0,1 = 1$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} 8,86 + \frac{1}{2} 1 = 7 - 4,43 + 0,5 = 3,07$$

Ответ: pH = 3,07

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Составьте молекулярные и молекулярно-ионные уравнения гидролиза солей: K_2S , CuSO_4 , Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , Cr_2S_3 .

2. При сливании растворов CrCl_3 и Na_2CO_3 образуется осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Объясните причину и напишите соответствующие уравнения в молекулярном и молекулярно - ионном виде.

3. Вычислите pH 0,05 М раствора KCN ($K_{\text{KCN}} = 7,9 \cdot 10^{-10}$)

Ответ: pH = 10,90

4. Вычислите степень гидролиза 0,01 М раствора уксусно-кислого аммония ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Ответ: $h_{\text{гидр.}} = 84,73\%$

5. Вычислите константу гидролиза Na_2CO_3 по первой ступени ($K_{\text{HCO}_3^-} = 4,45 \cdot 10^{-7}$)

Ответ: $K_{\text{гидр.}} = 2,13 \cdot 10^{-4}$

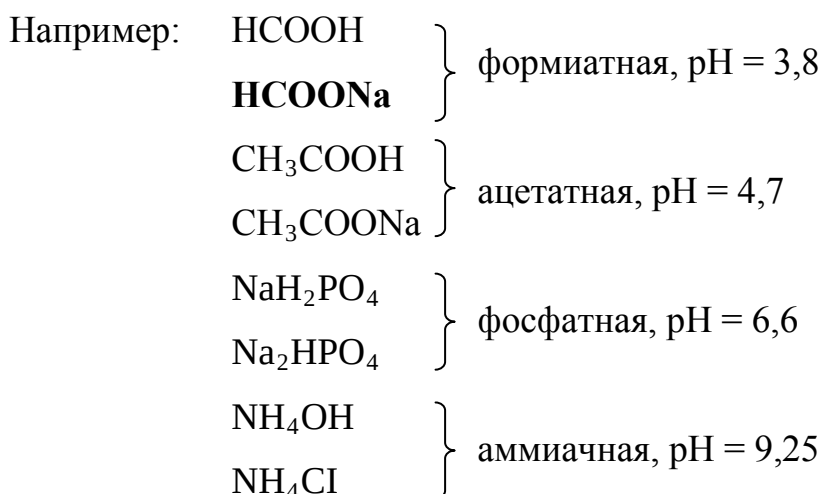
Глава 13. Буферные растворы

Студент должен уметь:

1. Рассчитывать pH буферных систем.
2. Рассчитывать буферную емкость раствора.

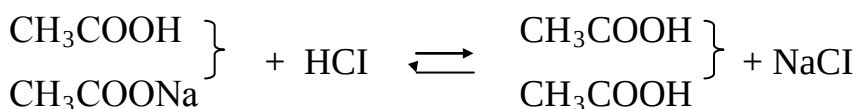
Растворы, pH которых почти не изменяется от прибавления небольших объемов сильных кислот и щелочей, а также от разбавления, называют **буферными**.

Чаще всего в качестве буферных растворов используют смеси растворов слабых кислот и их солей, или же смеси растворов слабых оснований и их солей, или, наконец, смеси растворов солей многоосновных кислот различной степени замещения.

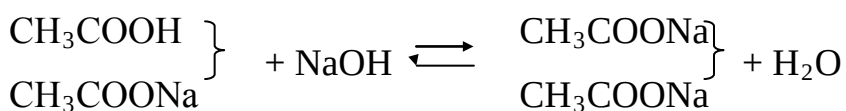


Рассмотрим механизм действия буферных систем:

1. При добавлении кислоты в раствор, ее ионы водорода связываются в слабую кислоту:



2. При добавлении основания в раствор, гидроксид ион связывается в слабый электролит (H_2O):



Образование слабых электролитов при добавлении в буферный раствор кислоты или основания и обуславливает устойчивость рН.

Вычисление рН буферных растворов

1. Буферные растворы, образованные слабой кислотой и ее солью	$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кислоты}} - \lg \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}}, \text{ где}$ рК – силовой показатель кислоты: $\text{pK} = -\lg K_{\text{кислоты}}$
2. Буферные растворы, образованные слабыми основаниями и их солями.	$\text{pOH} = \text{pK}_{\text{основ.}} - \lg \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{соли}}}$ зная, что $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, отсюда $\text{pH} = 14 - \text{pK}_{\text{осн.}} + \lg \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{соли}}}$

Способность буферных систем сохранять постоянство рН определяется его *буферной емкостью*. Она измеряется количеством моль-эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо добавить к 1 л буферной системы раствора, чтобы изменить рН на единицу.

Расчет емкости буферной смеси проводим по формулам:

$$B = 2,3 \frac{C_A \cdot C_B}{C_A + C_B}, \text{ если } C_A = C_B, \text{ то } B = 2,3 \frac{C_A^2}{C_A + C_B},$$

где В – буферная емкость;

C_A, C_B – концентрации веществ буферной смеси.

Буферная емкость тем больше, чем выше концентрация компонентов смеси. Чтобы действие буферной смеси было достаточно эффективным, то есть чтобы буферная емкость раствора изменялась не слишком сильно, концентрация одного компонента не должна превышать концентрацию другого компонента больше чем в 10 раз.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Вычисление pH буферных растворов, образованных слабой кислотой и ее солью

Пример 1. Вычислить pH смеси 0,03 н раствора уксусной кислоты CH_3COOH с 0,1н раствором CH_3COONa , если силовой показатель кислоты $\text{pK} = 4,8$.

Дано:	Решение:
$\text{pK}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,8$	Так как $M(f) = M$ для CH_3COOH и для CH_3COONa , то
$C(f(\text{CH}_3\text{COOH})) =$	для этих веществ $C = C(f)$
$= 0,003 \text{ моль/л}$	$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кисл.}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$
$C(f(\text{CH}_3\text{COONa})) =$	
$= 0,1 \text{ н}$	$\text{pH} = 4,8 - \lg \frac{0,03}{0,1} = 4,8 - \lg 0,3 = 4,8 - (-0,52) = 5,32$
pH - ?	

Ответ: pH = 5,32

Пример 2. Вычислить pH раствора, полученного путем смешивания 20 мл 0,05 м раствора азотистой кислоты HNO_2 и 30 мл 1,5 м раствора нитрита натрия NaNO_2 .

Дано:	Решение:
$V(\text{HNO}_2) = 20 \text{ мл}$	1. Находим объем раствора после смешивания
$C(\text{HNO}_2) = 0,05 \text{ моль/л}$	кислоты HNO_2 и соли NaNO_2 и их концентрации
$V(\text{HNO}_2) = 30 \text{ мл}$	в полученной смеси:
$C(\text{HNO}_2) = 1,5 \text{ моль/л}$	$V = 20 + 30 = 50 \text{ мл}$
pH - ?	$C(\text{HNO}_2) = \frac{0,05 \cdot 20}{50} = 0,02 \text{ моль/л}$

2. По таблице находим, что $pK \text{ HNO}_2 = 3,29$.

3. Вычисляем pH:

$$pH = pK_{\text{кисл.}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} = 3,29 - \lg \frac{0,02}{0,9} = 3,29 - \lg 0,022 = 3,29 - (-1,65) = 4,94$$

$$C(\text{NaNO}_2) = \frac{1,5 \cdot 30}{50} = 0,9 \text{ моль/л}$$

Ответ: pH = 4,94

Пример 3. Сколько 0,5 м раствора ацетата натрия CH_3COONa нужно прибавить к 100 мл 2м раствора уксусной кислоты CH_3COOH , чтобы получить буферный раствор с pH = 4?

Дано:

$$C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,5 \text{ моль/л}$$

Решение:

$$pH = pK - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$\lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} = 4,76 - 4,00 = 0,76$$

$$\lg 0,76 = 5,754$$

Следовательно, отношение концентрации кислоты к концентрации соли должно быть равно 5,754 : 1.

2. Находим концентрацию кислоты в буферной системе:

в 1000 мл 2 м раствора — 2 моль CH_3COOH

в 100 мл 2 м раствора — 0,2 моль CH_3COOH

3. Зная концентрацию кислоты, находим концентрацию соли в буферной системе, она должна быть равна $0,2 : 5,754 = 0,03475$ моль.

4. Находим количество 0,5 м раствора ацетата натрия CH_3COONa , содержащего 0,03475 моль.

в 1000 мл 0,5м р-ра — 0,5 моль CH_3COONa

в X мл 0,5м р-ра — 0,03475 моль CH_3COONa

$$X = \frac{0,03475 \cdot 1000}{0,5} = 69,5 \text{ мл}$$

Пример 4. В каких молярных соотношениях следует взять растворы солей состава NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 , чтобы получить буферную систему с $\text{pH} = 6$?

Решение:

1. По условию задачи нам известно лишь величина pH . Поэтому по величине pH находим концентрацию ионов водорода:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 6 \text{ или } \lg [\text{H}^+] = -6. \text{ Отсюда } [\text{H}^+] = 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

2. В данной буферной системе в качестве кислоты выступает ион H_2PO_4^-



$$K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,2 \cdot 10^{-8}.$$

3. Зная, концентрацию ионов водорода и величину константы диссоциации кислоты, вычисляем отношение концентрации кислоты к концентрации соли в данной буферной системе:

$$[\text{H}^+] = K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} \text{ или } [\text{H}^+] = K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot \frac{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]}{[\text{Na}_2\text{HPO}_4]}$$

отсюда

$$\frac{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]}{[\text{Na}_2\text{HPO}_4]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_2(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 16,1$$

Вычисление pH буферных систем, образованных слабыми основаниями и их солями

Пример 5. Вычислить pH буферного раствора, содержащего 0,1 моль/л NH_4OH и 0,1 моль/л NH_4Cl , если константа диссоциации NH_4OH равна $1,79 \cdot 10^{-5}$.

Дано:

$$C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

$\text{pH} = ?$

Решение:

$$1. \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} = -\lg 1,79 \cdot 10^{-5} = -(0,25 - 5) = 4,75$$

$$2. \text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн.}} + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}} =$$

$$= 14 - 4,75 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 9,25$$

Ответ: $pH=9,25$.

Пример 6. Вычислить pH аммиачной буферной системы, содержащей по 0,5м гидроксида аммония и хлорида аммония. Как изменится pH при добавлении к 1л этой смеси 0,1м HCl и при добавлении к 1 л смеси 0,1м NaOH и при разбавлении раствора водой в 10 раз, если $pK_{NH_4OH}=4,75$?

Дано:

$$C(NH_4OH) = 0,5 \text{ моль/л}$$

$$C(NH_4Cl) = 0,5 \text{ моль/л}$$

$$C(HCl) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$C(NaOH) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$pK_{NH_4OH} = 4,75$$

Решение:

$$pH = 14 - pK + \lg \frac{C_{осн.}}{C_{соли}}$$

$$1. \quad pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,5}{0,5} = 9,25$$

2. При добавлении к буферному раствору 0,1м HCl концентрация NH_4OH уменьшится на 0,1м и станет равной 0,4 м, а концентрация NH_4Cl возрастает до 0,6 м. Следовательно:

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,4}{0,6} = 9,074$$

1. pH до разбавления - ?

2. pH после прибавления HCl - ?

3. pH после прибавления NaOH - ?

4. pH после разбавления водой - ?

3. При добавлении же 0,1 м NaOH к 1 л этой смеси концентрация NH_4OH увеличится до 0,6 м, а концентрация NH_4Cl уменьшится до 0,4 м. В результате

этого получим:
$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,6}{0,4} = 9,426$$

4. При разбавлении буферного раствора водой в 10 раз будем иметь:

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,05}{0,05} = 9,25$$

Пример 7. Вычислить рОН и рН раствора, содержащего в 1 л 8,5 г аммиака и 107 г хлорида аммония.

Дано:

$$m(\text{NH}_3) = 8,5 \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 107 \text{ г}$$

$$\text{рОН} - ? \text{ рН} - ?$$

Решение:

1. Находим молярные концентрации аммиака и хлорида аммония:

$$C(\text{NH}_3) = \frac{m}{M} = \frac{8,5}{17} = 0,5 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{107}{53,5} = 2 \text{ моль/л}$$

2. Вычисляем рОН и рН:

$$\text{рОН} = \text{рK}_{\text{осн.}} - \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}}; \quad \text{рK}_{\text{NH}_4\text{OH}} = 4,75;$$

$$\text{рОН} = 4,75 - \lg \frac{0,5}{2} = 4,75 - (-0,6) = 5,35; \quad \text{рН} = 14 - 5,35 = 8,65$$

Ответ: рН = 8,65, рОН = 5,35

Вычисление буферной емкости

Пример 8. Какова буферная емкость смеси, если она получена путем смешивания 0,1м CH_3COOH и 0,1м CH_3COONa ?

Дано:

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{CH}_3\text{COONa}) =$$

$$= 0,1 \text{ моль/л}$$

$$\text{В} - ?$$

Решение:

Т.к. $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1 \text{ м}$, то используем формулу:

$$\text{В} = 2,3 \frac{C_A^2}{C_A + C_B}$$

$$\text{В} = 2,3 \frac{0,1^2}{0,1 + 0,1} = 2,3 \frac{0,01}{0,2} = 0,115 \text{ моль/л}$$

Ответ: В=0,115 моль/л.

Пример 9. Какова буферная емкость раствора, содержащего по 1 моль/л CH_3COOH и CH_3COONa ?

Дано:	Решение:
$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 \text{ моль/л}$	т.к. $\frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}} = 1$, то в исходном растворе $\text{pH} = 4,75$.
$C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1$	т.к. $[\text{H}^+] = K \cdot C$
моль/л	
В - ?	$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 18 \cdot 10^{-5} \cdot C = 1 \text{ моль/л}$

Для того чтобы понизить pH на единицу, надо добавить к раствору такое

число молей кислоты, при которой $\frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}} = 10$

Следовательно, можно составить уравнение:

$$\frac{1+X}{1+X} = 10, \text{ откуда } X = \frac{9}{11} = 0,88 \text{ моль}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Чему равен pH смеси, состоящей из 100 мл 23н HCOOH и 30 мл 15н раствора HCOOK .
2. Как изменится pH буферного раствора, составленного из 0,01м Na_2HPO_4 и 0,01м NaH_2PO_4 , если добавить к нему 10^{-4} моль HCl .
3. Вычислить pH раствора, содержащего 0,05 моль/л NH_4OH и 0,05 моль/л NH_4Cl ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).
4. Вычислить буферную емкость раствора, содержащего в 1л 0,4 моль Na_2HPO_4 и 0,2 моль NaH_2PO_4 .

Глава 14. Комплексные соединения

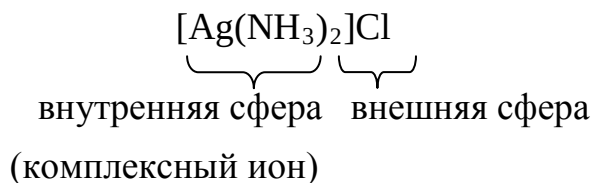
Студент должен уметь:

1. Определять координационное число и степень окисления комплексообразователя.
2. Давать название комплексному соединению.
3. Записывать диссоциацию комплексного соединения и выражение для константы нестойкости комплексного иона.
4. Вычислять концентрацию ионов комплексообразователя и лигандов в растворе комплексной соли.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Соединения, в состав которых входят комплексные ионы, называются **комплексными**.

Комплексные соединения имеют следующее строение, например:



Ag^+ – комплексообразователь; NH_3 – лиганд; 2 – координационное число комплексообразователя;

Между комплексообразователем и лигандами реализуется ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму, в которой лиганды являются донорами (отдают на связь неподелённые пары электронов), а комплексообразователь – акцептором (предоставляет для связи свободные орбитали). Комплексообразователями чаще всего являются положительно заряженные ионы металлов. Наиболее характерно комплексообразование для d-элементов. Лигандами могут быть кислотные остатки, нейтральные, либо легко поляризующие молекулы.

Если лигандами являются только нейтральные молекулы, то заряд комплексного иона равен заряду комплексообразователя. **Заряд любого**

комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов.

Число связей между лигандами и комплексообразователем определяет **координационное число** (к.ч.) последнего. Если один лиганд соединен с комплексообразователем одной связью, то координационное число комплексообразователя совпадает с числом лигандов и такие лиганды называются **монодентантными**. В данном случае координационное число серебра равно двум (два монодентантных лиганда NH_3).

Комплексные соединения диссоциируют по двум ступеням:

1. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$, как **сильный электролит**

2. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$, как **очень слабый электролит**.

Процесс образования любого комплексного иона обратим и характеризуется **константой нестойкости**.

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

Чем меньше величина $K_{\text{нест.}}$, тем прочнее комплекс. Значение $K_{\text{нест.}}$ позволяет вычислять концентрацию иона - комплексообразователя и лигандов.

Номенклатура комплексных соединений

1. В названиях комплексных соединений первым указывают анион, вторым – катион.

2. В названиях комплексных ионов или молекул первыми указывают лиганды, перечисляя их в алфавитном порядке независимо от заряда. Анионным лигандам присваивают окончание *-о*, нейтральные лиганды называют также, как соответствующие молекулы, за исключением H_2O – *-аква*, NH_3 – *аммин*. Число лигандов указывают численными приставками – *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-*, *гекса-*.

3. Степень окисления металла указывают в скобках римскими цифрами.

4. В комплексных *катионах* комплексообразователь называют по-русски в родительном падеже (пример А).

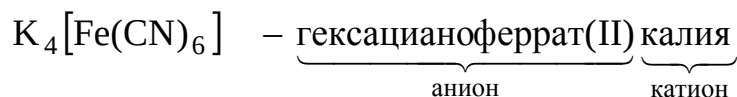
5. В названиях комплексных *анионов* комплексообразователь называют по-латыни и присваивают ему суффикс *-at*, характерный для анионов (пример В).

6. В нейтральных комплексах комплексообразователь называют по-русски в именительном падеже (пример С).

Пример А. *Катионный комплекс*:



Пример В. *Анионный комплекс*:



Пример С. *Нейтральный комплекс*:



* - степень окисления (С.О.) комплексообразователя не указывается, а легко рассчитывается.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Получение комплексных соединений

Пример 1. При действии избытка осаждающего реагента NaOH на осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ образуется комплексная соль



Решение: В результате реакций обмена между гидроксидом алюминия и гидроксидом натрия образуется следующее комплексное соединение:



Ответ: «б».

Определение степеней окисления комплексообразователей и зарядов комплексных ионов

Пример 2. Формула дибромаргената (I) натрия следующая:

а) $\text{Na}[\text{AgBr}_2]$ б) $\text{Na}_2[\text{AgBr}_2]$ в) $\text{Na}_3[\text{AgBr}_2]$ г) $\text{Na}_4[\text{AgBr}_2]$

Решение: Для составления формулы необходимо знать номенклатуру комплексных соединений (см. в теоретической части). Т.к. данный комплекс – катионный, его состав будет следующий: $\text{Na}^+[\text{Ag}^+\text{Br}_2^-]$. Во внешней сфере один ион натрия, т.к. заряд внешней сферы равен заряду комплексного иона.

Ответ: «а».

Пример 3. Степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединении $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ соответственно равны:

а) 4 и 6 б) 6 и 4 в) 4 и 2 г) 2 и 4.

Решение: Поскольку суммарный заряд внешней сферы -2 (2Cl^-), то заряд комплексного иона будет +2.

На основании заряда комплексного иона определим степень окисления (С.О.) комплексообразователя:

$$[\text{Pt}(\overset{0}{\text{NH}_3})_4\overset{-}{\text{Cl}_2}]^{2+} \quad x + (4 \cdot 0) + (-1 \cdot 2) = +2 \quad x = +4$$

Координационное число (к.ч.) платины равно 6 (числу лиганд). Таким образом, С.О. (Pt) = +4, к.ч. (Pt) = 6.

Ответ: «а».

Составление формул комплексных соединений, их диссоциация

Пример 4. Какова формула комплексного соединения, имеющего состав: Cr^{3+} , Cl^- , H_2O , если координационное число комплексообразователя равно 6.

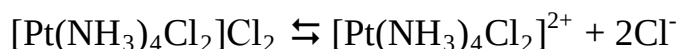
а) $[\text{CrCl}_3](\text{H}_2\text{O})_3$ б) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]\text{Cl}_3$ в) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]\text{Cl}$ г) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

Решение: Исходя из того, что комплексообразователями чаще всего являются положительно заряженные ионы металлов, а лигандами – ионы кислотных остатков, нейтральные, либо легко поляризующие молекулы, запишем: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

Ответ: «г».

Пример 5. При диссоциации комплексного соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ по первой ступени образуется ионов хлора: а) 1 б) 2 в) 3 г) 4

Решение: Запишем диссоциацию комплексного соединения по I ступени:



При диссоциации образовалось два хлорид-иона.

Ответ: «б».

Пример 6. Константа нестойкости комплексного иона для соединения $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ имеет вид:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{HgJ}_4]^{2-}}{[\text{K}^+]^2} & \text{б) } K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{K}^+]^2}{[[\text{HgJ}_4]^{2-}]} \\ \text{в) } K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{HgJ}_4]^2}{[[\text{Hg}^{2+}][\text{J}^-]^{4-}]} & \text{г) } K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{J}^-]^4}{[[\text{HgJ}_4]^{2-}]} \end{array}$$

Решение: Запишем уравнения диссоциации комплексного соединения по двум ступеням:



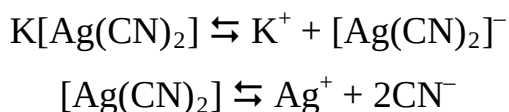
Ответ: «г».

Определение концентрации ионов комплексообразователя и лигандов в растворе комплексной соли

Пример 7. Какова концентрация ионов комплексообразователя Ag^+ и лиганда CN^- в 0,005 м растворе комплексной соли $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, если $K_{\text{нест.}} = 1,0 \cdot 10^{-21}$.

- а) $1,08 \cdot 10^{-21}$ и $2,16 \cdot 10^{-21}$ моль/л б) $2,16 \cdot 10^{-21}$ и $3,0 \cdot 10^{-19}$ моль/л
в) $1,0 \cdot 10^{-22}$ и $2,2 \cdot 10^{-19}$ моль/л г) $2,5 \cdot 10^{-23}$ и $1,5 \cdot 10^{-20}$ моль/л

Решение: 1. Напишем уравнения диссоциации комплекса по первой и второй ступеням и выражение константы нестойкости.



$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

2. В полученном уравнении $K_{\text{нест.}}$ примем:

$[\text{Ag}^+] = X$, тогда $[\text{CN}^-] = 2X$, а $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 5 \cdot 10^{-3} - X$ (моль/л)

3. Подставим обозначения в выражение $K_{\text{нест.}}$:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{X(2X)^2}{5 \cdot 10^{-3} - X} = 1,0 \cdot 10^{-21} \quad K_{\text{нест.}} = \frac{4X^3}{5 \cdot 10^{-3} - X} = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

Поскольку величина x в знаменателе по сравнению с концентрацией комплексного иона очень мала, то можно величиной x пренебречь. Тогда получим:

$$X = [\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{1,0 \cdot 10^{-21} \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{4}} = 1,08 \cdot 10^{-21} \text{ моль/л}$$

$$[\text{CN}^-] = 2X = 2 \cdot 1,08 \cdot 10^{-21} = 2,16 \cdot 10^{-21} \text{ моль/л.}$$

Ответ: «а».

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

- Вычислите степени окисления комплексообразователей в следующих комплексных ионах: а) $[\text{PtCl}_3(\text{NO}_3)]^{2+}$; б) $[\text{Au}(\text{CN})_2 \text{Br}_2]^-$; в) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; $[\text{SiF}_6]^{2-}$.
- Напишите формулы следующих комплексных соединений, уравнения их диссоциации и выражения $K_{\text{нест.}}$ для комплексных ионов:
 - фосфатопентаамминкобальта;
 - тринитрокупрата (II) калия;
 - тетрароданолатината(II) калия.
- Вычислите концентрацию комплексообразователя и лиганда в 0,001 м растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, если $K_{\text{нест.}} = 9 \cdot 10^{-8}$.

Глава 15. Жесткость воды и ее методы устранения

Студент должен уметь:

1. Определять жесткость воды по массе содержащихся в воде ионов и солей;
2. Определять временную жесткость по объему кислоты, пошедшей на её титрование;
3. Рассчитывать массу вещества, необходимую для устранения жесткости воды.

Жесткость воды – это свойство природной воды, обусловленное присутствием в ней катионов кальция (Ca^{2+}) и магния (Mg^{2+}).

Жесткая вода не пригодна для использования в системах горячего водоснабжения, для охлаждения двигателей тракторов и машин. Такая вода образует осадки CaCO_3 и MgCO_3 (накипь), которые снижают теплоотдачу и приводят к преждевременному износу паровых котлов, двигателей и нередко выводят их из строя.

Общая жесткость (J_o) складывается из кальциевой и магниевой жесткости.

$$J_o = J_{\text{Ca}^{2+}} + J_{\text{Mg}^{2+}}$$

Соли кальция и магния в зависимости от их состава придают воде двоякого рода жесткость: карбонатную (J_k) и некарбонатную (J_n).

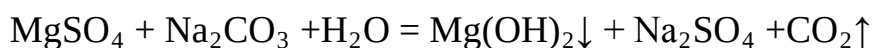
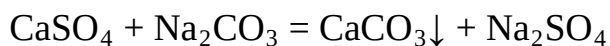
Карбонатная жесткость воды («временная» или «устраняемая») зависит от содержания в ней гидрокарбонатов кальция и магния ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$), $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$), которые при кипячении воды разлагаются:



Карбонатную жесткость можно устранить добавлением к воде гашеной извести: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$



Некарбонатная жесткость воды (постоянная.) вызывается присутствием в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния (MgCl_2 , MgSO_4 , CaCl_2 , CaSO_4). Кипячением она не устраняется. Для устранения некарбонатной жёсткости катионы кальция и магния переводят в осадок действием карбоната натрия (соды) и других веществ:



Кроме *термического* и *химического* методов устранения жесткости воды широко используются физико-химические методы ионного обмена. Ионнообменные смолы-иониты содержат закрепленные на твердой матрице ионы одного знака и противоионы, способные переходить в раствор. *Катиониты* содержат подвижные ионы Na^+ или H^+ – это сульфогли или алюмосиликаты. *Аниониты* включают подвижные гидроксид-ионы, это так называемые искусственные смолы. Иониты периодически регенерируют (восстанавливают).

Жесткость воды измеряется в миллимолях – эквивалентов катионов кальция и магния в 1 л воды (ммоль/л).

$$M(\text{Ca}^{2+}) = 40,08 \text{ г/моль или } 40,08 \text{ мг/ммоль}$$

$$M(f(\text{Ca}^{2+})) = \frac{1}{2} M(\text{Ca}^{2+}) = \frac{1}{2} \cdot 40,08 = 20,04 \text{ мг/ммоль}$$

$$M(\text{Mg}^{2+}) = 24,32 \text{ г/моль или } 24,32 \text{ мг/ммоль}$$

$$M(f(\text{Mg}^{2+})) = \frac{1}{2} M(\text{Mg}^{2+}) = \frac{1}{2} \cdot 24,32 = 12,16 \text{ мг/ммоль}$$

Таким образом, 1 ммоль/л жесткости соответствует содержанию в 1 л воды 20,04 мг ионов кальция Ca^{2+} или 12,16 мг ионов магния Mg^{2+} .

При общей жесткости (в ммоль/л) природные воды делятся на следующие группы: *мягкая* – до 4, *средняя* – 4-8, *жесткая* – 8-12, *очень жесткая* – больше 12.

Жесткость воды определяют по формуле:

$$Ж = \frac{m(X)}{\frac{1}{Z} \cdot M(X) \cdot V}$$

где $m(X)$ – масса в мг катионов Ca^{2+} или Mg^{2+} (или соответствующих им солей или вещества, применяемого для устранения жесткости);

$\frac{1}{Z} \cdot M(X)$ – молярная масса эквивалентов катионов Ca^{2+} или Mg^{2+} (или соответствующих им солей, или вещества, применяемого для устранения жесткости);

V – объем воды, л.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Определение жесткости воды по массе содержащихся в ней ионов и солей

Пример 1. В 1 л воды содержится 120,5 мг Ca^{2+} и 37,5 мг Mg^{2+} . Определить общую жесткость воды.

Дано:

$$m(\text{Ca}^{2+}) = 120,5 \text{ мг}$$

$$m(\text{Mg}^{2+}) = 37,5 \text{ мг}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ л}$$

$$J_0 = ?$$

$$M(f(\text{Ca}^{2+})) = 20,08 \text{ мг/моль}$$

$$M(f(\text{Mg}^{2+})) = 12,16 \text{ мг/моль}$$

Решение

1. Определим количество ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в 1 л

$$\text{воды по формуле: } \nu(f(x)) = \frac{m(x)}{M(f(x))}$$

$$\nu(f(\text{Ca}^{2+} \text{ в } 1 \text{ л})) = \frac{120,5 \text{ мг}}{20,08 \text{ мг / моль}} = 6 \text{ ммоль / л}$$

$$\nu(\text{Mg}^{2+} \text{ в } 1 \text{ л}) = \frac{37,5 \text{ мг}}{12,16 \text{ мг / моль}} = 3 \text{ ммоль / л}$$

$$J_0 = J_{\text{Ca}^{2+}} + J_{\text{Mg}^{2+}}$$

$$J_0 = 6 + 3 = 9 \text{ ммоль/л}$$

Ответ: $J_0 = 9 \text{ ммоль/л}$.

Пример 2. Вычислите жесткость воды, зная, что в 500 мл ее содержится 0,202 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Дано:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 500 \text{ мл};$$

$$m(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 0,202 \text{ г}$$

$$J = ?$$

$$M(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 162 \text{ г/моль}$$

$$M(f(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)) =$$

$$\frac{1}{2} M(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 81 \text{ г/моль}$$

Решение:

1-ый способ решения задачи (по пропорции)

1. Определим массу соли в 1 л воды

В 0,5 л воды содержится 0,202 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

В 1 л -----X г

$$X = 0,404 \text{ г/л}$$

$$M(f(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)) = \frac{1}{2} M(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) =$$

$$= \frac{1}{2} \cdot 162 = 81 \text{ г/моль}$$

2. Определим количество эквивалентов соли в

1 л воды по формуле:

$$v(f(x)) = \frac{m(x)}{M(f(x))}; \quad v(f(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)) = \frac{m(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \text{ в } 1\text{л})}{M(f\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)} = \frac{0,404}{81} = 0,005 \text{ моль/л или}$$

5 ммоль эквивалентов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ в 1 л воды. Это 5 ммоль/л Ca^{2+}

2-ой способ решения задачи (по формуле, вытекающей из пропорции)

$$Ж = \frac{m(X)}{\frac{1}{Z} \cdot M(X) \cdot V}$$

$$Ж = \frac{0,202}{81 \cdot 0,5} = 0,005 \text{ моль/л или } 5 \text{ ммоль/л}$$

Ответ: Жесткость = 5 ммоль/л.

Расчет временной жесткости по результатам титрования

Пример 3. Вычислить временную (карбонатную) жесткость воды, зная, что на титрование 100 мл этой воды, содержащей гидрокарбонат кальция, потребовалось 6,25 мл 0,08 н раствора HCl.

Дано:

$$V(\text{HCO}_3^-) = V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ мл}$$

$$V(\text{HCl}) = 6,25 \text{ мл}$$

$$C(f(\text{HCl})) = 0,08 \text{ моль/л}$$

$Ж_K - ?$

Решение

1. Вычислим молярную концентрацию эквивалентов ионов HCO_3^- по формуле:

$$C(f(1)) \cdot V(1) = C(f(2)) \cdot V(2)$$

$$C(f(\text{HCO}_3^-)) = \frac{V(\text{HCl}) \cdot C(f\text{HCl})}{V(\text{HCO}_3^-)} = \frac{6,25 \cdot 0,08}{100} = 0,005 \text{ моль/л}$$

Следовательно, в 1 литре воды содержится 0,005 моль эквивалентов HCO_3^- или 5 ммоль/л $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Это 5 ммоль Ca^{2+} -ионов.

Ответ: $Ж_K = 5 \text{ ммоль/л}$.

Определение массы солей, обуславливающих жесткость

Пример 4. Сколько граммов CaSO_4 содержится в 1000 л воды, если жесткость, обусловленная присутствием этой соли, равна 4 ммоль/л?

Дано:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ л}$$

$$Ж = 4 \text{ ммоль/л}$$

$$m(\text{CaSO}_4) - ?$$

$$M(\text{CaSO}_4) = 136,14 \text{ г/моль}$$

Решение

1. Определим молярную массу эквивалентов соли

$$M(f(\text{CaSO}_4)) = \frac{1}{Z} M(\text{CaSO}_4) = \frac{136,14}{2} = 68,07$$

$$\text{г/моль} = 68,07 \text{ мг/ммоль}$$

2. Определим массу соли по формуле:

$$Ж = \frac{m(x)}{M(f(x)) \cdot V} \Rightarrow m(x) = Ж \cdot M(fx) \cdot V ;$$

$$m(\text{CaSO}_4) = 4 \text{ ммоль/л} \cdot 68,07 \text{ мг/ммоль} \cdot 1000 \text{ л} = 272280 \text{ мг} = 272,28 \text{ г}.$$

Ответ: В 1000 л воды содержится 272,28 г CaSO_4 .

Расчеты по умягчению жесткости

Пример 5. Какую массу соды надо добавить к 500 л воды, чтобы устранить ее жесткость, равную 5 ммоль/л?

Дано:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 500 \text{ л}$$

$$Ж(\text{H}_2\text{O}) = 5 \text{ ммоль/л}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) - ?$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) 106 \text{ г/моль}$$

Решение

1. Определим молярную массу эквивалентов соли

$$M(f(\text{Na}_2\text{CO}_3)) = \frac{1}{Z} M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{106}{2} \text{ г/моль} =$$

$$53 \text{ г/моль} = 53 \text{ мг/ммоль}$$

2. Определим массу соли по формуле: $m(x) = Ж \cdot M(fx) \cdot V$;

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5 \text{ ммоль/л} \cdot 53 \text{ мг/ммоль} \cdot 500 \text{ л} = 132500 \text{ мг или } 132,5 \text{ г}$$

Ответ: 132,5 г Na_2CO_3 .

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Сколько граммов CaSO_4 содержится в 200 л воды, если жесткость, определяемая этой солью, равна 7 ммоль/л?

Ответ: 95,2 г

2. Вычислите карбонатную жесткость воды, зная, что для реакции с $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, содержащимся в 100 мл этой воды, требуется 65 мл 0,1 н раствора HCl .

Ответ: 6 ммоль/л

3. В 250 мл жесткой воды содержится 4,6 мг ионов Ca^{2+} и 2,432 мг ионов Mg^{2+} . Определите общую жесткость воды.

Ответ: 1,72 ммоль/л

4. На титрование 100 мл жесткой воды израсходовано 15 мл 0,05 н раствора трилона Б (ЭДТА). Чему равна общая жесткость воды?

Ответ: 7,5 ммоль/л

5. Рассчитайте изменение жесткости воды в результате Na-катионирования, если концентрация ионов Na^+ в воде увеличилась на 46 мг/л.

Ответ: 2 ммоль/л

6. Вычислите обменную емкость ϵ сульфогля, если через адсорбционную колонку, которая содержит 50 г сульфогля, пропущено 11,4 л воды с общей жесткостью 8 ммоль/л (до появления катионов кальция и магния в фильтрате).

Глава 16. Коллоидные растворы

Студент должен уметь:

1. Определять заряд коллоидных частиц и составлять формулы мицелл золей;
2. Определять минимальный объем электролита, необходимый для получения золя;
3. Вычислять порог коагуляции электролита с учетом его концентрации.

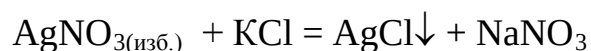
Гетерогенные системы, в которых одно вещество (*дисперсная фаза*) равномерно распределено в другом (*в дисперсной среде*) называются **дисперсными**.

Дисперсные системы, размер частиц которых лежит в интервале 10^{-7} - 10^{-5} см, называются **коллоидными системами** или **золями**. Коллоидная частица имеет сложное строение. Она состоит из агрегатов молекул и ионов. Одним из способов получения коллоидных растворов являются *химические методы конденсации*. При химической конденсации используют любые реакции, в результате которых образуются труднорастворимые соединения: гидролиза, обмена, нейтрализации, окисления – восстановления.

При получении золей химическим методом следует соблюдать следующие правила:

1. Золи получают, смешивая *очень разбавленные растворы* реагирующих веществ.
2. Необходим *избыток* одного из реагентов.
3. Приливать раствор один к другому следует *медленно*.

Рассмотрим процесс образования гидрозоль (среда – вода) и строение коллоидных частиц на примере гидрозоль хлорида серебра, который образуется при соблюдении перечисленных выше условий и при избытке AgNO_3 в результате реакции:



При медленном приливании раствора хлорида калия к раствору нитрата серебра в системе сначала образуются нейтральные кристаллические *агрегаты* состава $m[\text{AgCl}]$. Агрегаты на своей поверхности адсорбируют ионы элементов, которые входят в состав их кристаллической решетки и находятся в растворе в избытке (правило Панета-Фаянса).

В нашем примере на поверхности AgCl будут адсорбироваться ионы Ag^+ (они в избытке) и агрегаты приобретут положительный заряд. Ионы, адсорбирующие на поверхности кристаллического агрегата, называются *потенциалоопределяющими* или *зарядообразующими ионами*. Кристаллический агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами Ag^+ составляет *ядро*. К заряженному ядру притягиваются ионы противоположного знака (противоионы), находящиеся в растворе в избытке (NO_3^-), образуя *два слоя: адсорбционный и диффузный*. Ядро вместе с противоионами адсорбционного слоя составляет *коллоидную частицу* или *гранулу*. Коллоидная частица с противоионами диффузного слоя называется *мицеллой*.

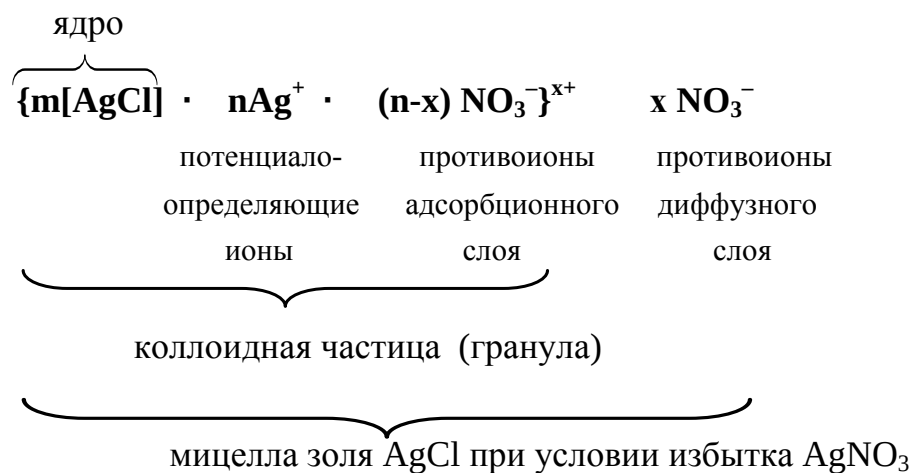
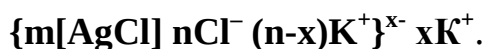


Схема мицеллы золя AgCl при условии избытка KCl



Если каким-либо путем заряд коллоидных частиц уменьшить или полностью уничтожить, то диффузный слой разрушится и коллоидные частицы

начнут слипаться и укрупняться (коагуляция), затем выпадут в осадок (седиментация).

Минимальная концентрация электролита, вызывающая за определенный промежуток времени определенный видимый эффект коагуляции (изменение цвета, помутнение, появление осадка) называется **порогом коагуляции** или **критической концентрацией** (C_n , ммоль/л)

$$C_n = \frac{V_э \cdot C(f(x))}{V_э + V_з},$$

где C_n - порог коагуляции (моль/м³ или ммоль/л),

$V_э$ - объём прилитого электролита (м³),

$V_з$ - объём коагулирующего золя (м³),

$C(f(x))$ - молярная концентрация эквивалента электролита (Моль/м³).

Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей*

способностью электролита: $p = \frac{1}{C_n}$.

Порог коагуляции для сильно заряженных частиц имеет вид:

$$C_n = \text{const} : Z^6,$$

где Z – валентность иона-коагулянта. Если принять γ для одновалентного иона за единицу, то получаем:

$$C^+ : C_n^{++} : C_n^{+++} = 1 : (1 : 2^6) : (1 : 3^6) = 1 : 1/64 : 1/729 = 729 : 11 : 1.$$

Следовательно, пороги коагуляции (γ) электролитов с одно-, двух- и трехзарядными ионами относятся как ряд числе, то есть *чем выше заряд иона, тем сильнее выражается его коагулирующая способность*.

Известно *правило Шульце-Гарди*, или *правило значности*: коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы и чем больше заряд и меньше его радиус, тем сильнее коагулирующая способность и ниже порог коагуляции.

При движении мицеллы под действием электрического поля она распадается на две части: коллоидная частица перемещается к одному электроду, а противоионы диффузного слоя – к другому. Явление перемещения

во внешнем электрическом поле коллоидной частицы (гранулы) называется электрофорезом, а перенос жидкой дисперсной среды – электроосмосом.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Определение заряда коллоидных частиц и составление формул мицелл золей

Пример 1. Золь йодида серебра (AgI) получен при добавлении к 0,02 л 0,01 н раствора йодида калия (KI) к 0,028 л 0,005н раствора нитрата серебра (AgNO_3). Определите заряд частиц полученного золя и напишите формулу его мицеллы.

Дано:

$$V(\text{KI}) = 0,02 \text{ л}$$

$$C(f(\text{KI})) = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$V(\text{AgNO}_3) = 0,028 \text{ л}$$

$$C(f(\text{AgNO}_3)) = 0,005 \text{ моль/л}$$

Формула мицеллы AgI –?

$$M(\text{KI}) = 166 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{AgNO}_3) = 170 \text{ г/моль}$$

Решение:

1. Определим количества KI и AgNO_3 по формуле:

$$C(f(x)) = \frac{v(x)}{V} \Rightarrow v(x) = C(f(x)) \cdot V$$

$$v(\text{KI}) = 0,02 \text{ л} \cdot 0,01 \text{ моль/л} = 0,0002 \text{ моль}$$

$$v(\text{AgNO}_3) = 0,028 \text{ л} \cdot 0,005 \text{ моль/л} = 0,00014 \text{ моль}$$

2. Определим реагент, взятый в избытке

$$0,0002 \text{ моль} \quad 0,00014 \text{ моль}$$



$$1 \text{ моль} \quad 1 \text{ моль}$$

Из пропорции следует, что в *избытке KI*, следовательно, ядром коллоидных частиц золя будут адсорбироваться ионы I^- и частицы приобретут отрицательный заряд. Противоионами являются ионы K^+ . Формула мицеллы золя йодида серебра при условии избытка KI :



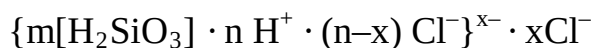
Пример 2. Золь кремниевой кислоты H_2SiO_3 , был получен при взаимодействии растворов K_2SiO_3 и HCl . Напишите формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов был в избытке, если противоионы в электрической поле движутся к катоду.

Решение: К катоду перемещаются катионы, следовательно, коллоидные частицы имеют положительный заряд, поэтому потенциалопределяющими

ионами будут положительно заряженные ионы H^+ , следовательно в избытке HCl , а противоионами будут ионы Cl^- . Данный золь образуется по реакции:



Схема мицеллы золя кремниевой кислоты:



Определение минимального объема электролита, необходимого для получения золя

Пример 3. Какой объем 0,02 н раствора $BaCl_2$ надо добавить к 0,03 л 0,0006 н раствора $Al_2(SO_4)_3$, чтобы получить положительнозаряженные частицы золя сульфата бария. Напишите формулу мицеллы золя.

Дано:

$$C(f(BaCl_2)) = 0,002 \text{ моль/л}$$

$$C(f(Al_2(SO_4)_3)) = 0,0006 \text{ моль/л}$$

$$V(Al_2(SO_4)_3) = 0,03 \text{ л}$$

$$V(BaCl_2) = ?$$

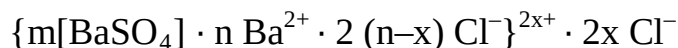
Решение:

1. Определим эквивалентный объем раствора $BaCl_2$ по формуле: $C(f(1)) \cdot V(1) = C(f(2)) \cdot V(2)$

$$V(f(BaCl_2)) = \frac{C(f(Al_2SO_4)_3) \cdot V(Al_2SO_4)_3)}{C(f(BaCl_2))}$$

$$V(f(BaCl_2)) = \frac{0,0006 \cdot 0,003}{0,002} = 0,009 \text{ л}$$

Для получения положительных частиц золя $BaSO_4$ в растворе должен быть избыток $BaCl_2$ по сравнению с $Al_2(SO_4)_3$, т.е. для реакции необходимо взять более 0,003 л 0,009 н раствора $BaCl_2$. Формула мицеллы золя сульфата бария:



Ответ: Необходимо взять больше 0,009 л 0,002 н раствора $BaCl_2$.

Вычисление порога коагуляции электролита с учетом его концентрации

Пример 4. В каждую из трех колб налито по 0,01 л золя хлорида серебра. Для коагуляции золя в первую колбу добавлено 0,002 л 1н $NaNO_3$; во вторую – 0,012 л 0,1н раствора $Ca(NO_3)_2$; в третью – 0,007 л 0,001н раствора $Al(NO_3)_3$. Вычислить пороги коагуляции электролитов и определить знак заряда частиц золя.

Дано:

$$V(f(\text{AgCl})) = 0,01 \text{ л}$$

$$V(\text{NaNO}_3) = 0,002 \text{ л}$$

$$C(f(\text{NaNO}_3)) = 1 \text{ моль/л}$$

$$V(\text{CaNO}_3) = 0,012 \text{ л}$$

$$C(f(\text{CaNO}_3)) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$V(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,007 \text{ л}$$

$$C(f(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)) = 0,001 \text{ моль/л}$$

$$C_n(\text{NaNO}_3) = ?$$

$$C_n(\text{CaNO}_3) = ?$$

$$C_n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = ?$$

Решение:

Порог коагуляции (C_n) рассчитывают по

$$\text{формуле: } C_n = \frac{V_{\text{э}} \cdot C(f(x))}{V_{\text{э}} + V_{\text{з}}}.$$

Рассчитаем пороги коагуляции добавляемых электролитов к золю:

$$\text{а) } C_n(\text{NaNO}_3) = \frac{1 \cdot 0,002 \cdot 1000}{0,002 + 0,01} = \frac{2}{0,012} =$$

$$= 166,7 \text{ ммоль/л};$$

$$\text{б) } C_n(\text{CaNO}_3) = \frac{0,01 \cdot 0,012 \cdot 1000}{0,012 + 0,01} = \frac{0,12}{0,022} =$$

$$= 5,45 \text{ ммоль/л};$$

$$\text{в) } C_n(\text{AlNO}_3) = \frac{0,001 \cdot 0,007 \cdot 1000}{0,007 + 0,01} = \frac{0,007}{0,017} =$$

$$= 0,41 \text{ ммоль/л}.$$

Добавляемые электролиты NaNO_3 ; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ содержат анион NO_3^- и катионы Na^+ ,

Ca^{2+} , Al^{3+} разной зарядности. Наименьший

порог коагуляции у нитрата алюминия,

следовательно, частицы золя хлорида серебра

заряжены отрицательно.

Пример 5. Порог коагуляции раствора электролита нитрата калия KNO_3 для золя гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, частицы которого положительно заряжены, равен 60 ммоль/л. Рассчитайте порог коагуляции $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ для золя гидроксида алюминия.

Решение:

1. Коагуляцию золя вызывает тот из ионов прибавленного электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы.

2. Коагулирующая способность иона определяется его зарядом. Чем больше заряд иона, тем больше его коагулирующая способность.

3. Значения порогов коагуляции электролитов с одно-, двух- и трехзарядными ионами относятся как целые числа: 729 : 11 : 1. Отсюда порог коагуляции $K_3[Fe(CN)_6]^{-3}$ будет в 729 раз меньше, чем у KNO_3 , то есть $C_{п.} = (K_3[Fe(CN)_6]^{-3}) = 60 : 729 = 0,082$ ммоль/л.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. К водному раствору $AlCl_3$ медленно приливается водный раствор Na_2S . Какой знак имеет частица золя? Напишите формулу мицеллы золя сульфида алюминия.

Ответ: частицы золя имеют положительный заряд.

2. Определите знак заряда коллоидной частицы и напишите формулу мицеллы, если слиты одинаковые объемы растворов: 0,0029н сульфида калия и 0,0019н нитрата никеля.

Ответ: Коллоидные частицы заряжены отрицательно.

3. Какой объем 0,001 н раствора $FeCl_3$ надо прибавить к 0,03 л 0,002 н раствору $AgNO_3$, чтобы частицы золя хлорида серебра двигались к аноду? Напишите формулу мицеллы золя.

Ответ: Более 0,06 л 0,001 н раствора $FeCl_3$.

4. Определить пороги коагуляции и знак заряда частицы золя при добавлении к 0,05 л золя хлорида серебра 0,005л 0,015н раствора $Ca(NO_3)_2$; 0,0012 л 0,003н раствора $Al(NO_3)_3$.

Ответ: $C_n(Ca(NO_3)_2) = 13,64$ ммоль/л; $C_n(Al(NO_3)_3) = 0,07$ ммоль/л.

РАЗДЕЛ IV. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Глава 17. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)

Студент должен уметь:

1. Определять степени окисления атомов элементов в ионах и сложных веществах;
2. Определять окислительно-восстановительные функции атомов в молекулах и веществах в целом;
3. Записывать электронные уравнения процессов окисления и восстановления;
4. Использовать метод электронного баланса для расстановки коэффициентов в уравнениях ОВР;
5. Определять тип ОВР;
6. Рассчитывать молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей;
7. Определять возможность протекания ОВР.

17.1 Процессы окисления и восстановления. Окислители и восстановители

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

Степень окисления (С.О.) – условный заряд атома в соединении, вычисленный из предположения, что все связи в соединении являются чисто ионными, а само соединение состоит из ионов.

Правила определения степени окисления атомов элементов по формулам описаны в параграфе 1 первой главы данного пособия.

Изменение степени окисления связано с перераспределением электронной плотности между атомами образующими связь. Если атом, ион или молекула в процессе реакции притягивают к себе общую электронную плотность (происходит процесс присоединения электронов), то такие частицы называются *окислителями*, а процесс присоединения электронов – *восстановлением*.

Например: $\overset{+3}{\text{Fe}} + \bar{e} \rightarrow \overset{+2}{\text{Fe}}$ – восстановление, $\overset{+3}{\text{Fe}}$ – окислитель.

Электроны имеют отрицательный заряд и если частица их принимает, то СО понижается [$+e$ (СО)↓].

Если атом, ион или молекула в процессе реакции отдают общую электронную плотность другим частицам (происходит процесс отдачи электронов), то такие частицы называются восстановителями, а сам процесс отдачи электронов – *окислением*.

Например: $\overset{0}{\text{Al}} - 3\bar{e} \rightarrow \overset{+3}{\text{Al}}$ – окисление, $\overset{0}{\text{Al}}$ – восстановитель.

При отдаче электронов СО повышается [$-e$ (СО)↑].

Таким образом, положительная степень окисления указывает на недостаток электронов, а отрицательная – на их избыток по сравнению с электронейтральным атомом.

Важнейшие окислители:

1. Неметаллы, переходящие при ОВР в отрицательно заряженные ионы: F_2 , O_2 , Cl_2 , S .
2. Катионы металлов и водорода, переходящие при ОВР в нейтральное состояние: Ag^+ , Cu^{2+} , H^+ .
3. Сложные вещества, в состав которых входят элементы с высокими С.О., переходящие при ОВР в более низкие С.О.: KMnO_4 , MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 , HClO_4 .

Важнейшие восстановители:

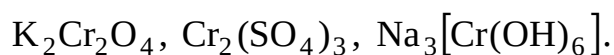
1. Все металлы и некоторые неметаллы (H_2 , В, С), переходящие при ОВР в состояние с положительными С.О.

2. Сложные вещества, в состав которых входят элементы с низкими степенями окисления, переходящие при ОВР в более высокие С.О.: $H_2\overset{-2}{S}$, $Fe\overset{+2}{Cl}_2$, $Cr_2\overset{+3}{(SO_4)}_3$, $N\overset{-3}{H}_3$.

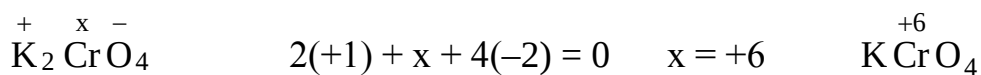
Атомы элементов в высших степенях окисления не имеют ни одного валентного электрона и могут быть только **окислителями** ($K\overset{+7}{Mn}\overset{+5}{O}_4$, $Na\overset{+5}{NO}_3$, $K_2\overset{+6}{S}\overset{+6}{O}_4$), в низших степенях окисления на внешнем уровне имеют 8 электронов и могут только отдавать электроны и являться **восстановителями** ($H_2\overset{-2}{S}$, $H\overset{-}{Cl}$), а находящиеся в промежуточной степени окисления ($K\overset{+3}{NO}_2$, $Na_2\overset{+4}{S}\overset{+4}{O}_3$) проявляют **окислительно-восстановительную двойственность**, то есть по отношению к более сильным окислителям они являются восстановителями, а к более сильным восстановителям — окислителями.

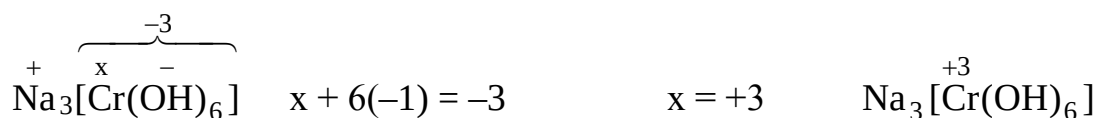
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ**Степень окисления. Окисление и восстановление**

Пример 1. Определить степени окисления хрома в следующих соединениях:

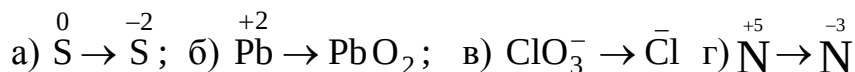


Решение:

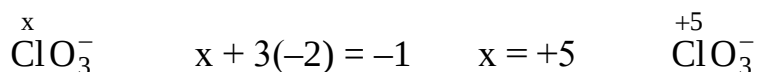
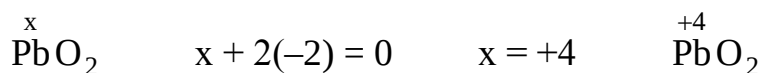




Пример 2. Какой из приведенных процессов является окислением?



Решение: 1. Определим степени окисления в молекуле (PbO_2) и ионе (ClO_3^-):



2.	Схема	Степень окисления	Процесс	Количество электронов
а)	$\overset{0}{\text{S}} \rightarrow \overset{-2}{\text{S}}$	понижается	восстановления	2 присоединяет
б)	$\overset{+2}{\text{Pb}} \rightarrow \overset{+4}{\text{Pb}}\text{O}_2$	повышается	окисления	2 отдает
в)	$\overset{+5}{\text{Cl}}\text{O}_3^- \rightarrow \bar{\text{Cl}}$	понижается	восстановления	6 присоединяет
г)	$\text{N}^{+5} \rightarrow \text{N}^{-3}$	понижается	восстановления	8 присоединяет

Ответ: «б»

Определение окислительно-восстановительного характера частиц

Пример 3. Окислительно-восстановительные свойства проявляет следующее соединение: а) AsH_3 , б) HClO_4 в) KNO_2 г) Na_2SO_4 ?

Решение: 1. Вычислим степени окисления атомов элементов, определяющих окислительно-восстановительный характер веществ, по известным степеням окисления водорода (+1) и кислорода (−2) и исходя из положения элемента в периодической системе определим характер.

2.	Соединение	№ группы элемента	Степень окисления	Характер
	-3 AsH ₃	V	низшая	восстановитель
	+7 HClO ₄	VII	высшая	окислитель
	+3 KNO ₂	V	промежуточная	окисл.-восст. двойственность
	+6 Na ₂ SO ₄	VI	высшая	окислитель

Ответ: «В»

17.2 Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Существует два подхода (метода) составления уравнений окислительно-восстановительных реакций: *метод электронного баланса и метод полуреакций*. Общим для них является условие: число электронов, отдаваемых в окислительном процессе, должно быть равно числу электронов, присоединяемых в восстановительном процессе.

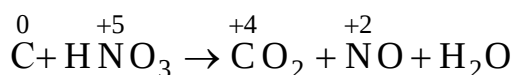
Метод электронного баланса универсален. Его можно применять при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, в которых участвуют газообразные, жидкие и твердые вещества. Процесс составления уравнения окислительно-восстановительной реакции методом электронного баланса распадается на следующие этапы:

- 1) записывают схему реакции (в левой части – химические формулы реагентов, в правой части – продуктов;
- 2) определяют, атомы каких элементов изменяют степени окисления;
- 3) составляют схемы электронных превращений процессов восстановления и окисления;

4) уравнивая число электронов, отданных атомом (или атомами) восстановителем и принятых атомом (или атомами) окислителем, определяют множители, которые записывают перед химическими формулами веществ окислителей и восстановителей в молекулярной форме уравнения окислительно-восстановительной реакции;

5) подбирают множители, которые стоят перед формулами остальных веществ, участвующих в реакции, таким образом, чтобы уравнение не противоречило закону сохранения массы. В предпоследнюю очередь уравнивают водород и завершают расстановку коэффициентов проверкой атомов кислорода.

Например:



Атомов кислорода до (3·4) и после (6+4+2) реакции 12. Следовательно уравнение составлено верно.

Метод ионно-электронного баланса (метод полуреакций). Этим методом удобнее рассматривать реакции, протекающие в растворах.

В методе ионно-электронного баланса уравнение ОВР получают как сумму двух полуреакций следующего вида:

$\text{Red} - n\bar{\text{e}} \rightarrow \text{Ox}$ – полуреакция окисления;

$\text{Ox} + n\bar{\text{e}} \rightarrow \text{Red}$ – полуреакция восстановления;

Red (В.Ф.) – восстановленная форма; Ox (О.Ф.) – окисленная форма.

Red от Reduction – восстановление, Ox от Oxidation – окисление.

Главный недостаток метода электронного баланса заключается в том, что он не отражает реальную природу частиц, участвующих в окислительно-

восстановительных реакциях в водных растворах. Как известно, в водных растворах электролиты распадаются на ионы, и поэтому во многих процессах с изменением степени окисления, протекающих в водных растворах, участвуют катионы и анионы, что не находит отражения в методе электронного баланса. по этой причине для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, происходящих в водных растворах, рекомендуется использовать метод полуреакций, который называют также ионно-электронным методом.

Особенности метода ионно-электронного баланса

1. При составлении ионно-электронных уравнений записывают только те частицы, которые реально существуют в растворах в ходе протекания данной ОВР – в виде ионов записываются сильные электролиты; вещества малодиссоциирующие, нерастворимые и выделяющиеся в виде газа пишут в молекулярной форме.

2. В электронно-ионную схему включают те частицы, которые проявляют окислительно-восстановительные свойства, а также частицы, характеризующие среду.

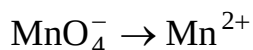
3. При составлении уравнений процессов окисления и восстановления для уравнивания числа атомов водорода и кислорода вводят (в зависимости от среды) или молекулы воды и ионы водорода (если среда кислая) или молекулы воды и гидроксид-ионы (если среда щелочная).

4. От обычных ионных уравнений уравнения полуреакций отличаются наличием в них символов электронов.

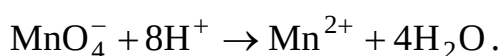
5. Наибольшую трудность при составлении уравнений полуреакций вызывает определение продуктов окисления и восстановления по исходным соединениям. Для этого необходимо знать химические свойства данных элементов. Для ознакомления с методом ионно-электронного баланса решим типичную задачу.

Задача. Составить уравнение и расставить коэффициенты для реакции перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде.

Решение. 1. В кислой среде перманганат-ион MnO_4^- восстанавливается до иона Mn^{2+} :

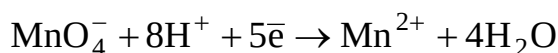


Уравняем число атомов в обеих частях. Для этого учтем, что, поскольку реакция проводится в кислой среде, в растворе присутствуют ионы H^+ , которые связывают атомы кислорода перманганат-иона в молекулы воды.



Суммарный заряд в левой части равен $-1+8=7$, а в правой $+2$.

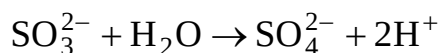
Суммарный заряд в обеих частях уравнения должен быть одинаковым, прибавим 5 электронов в левую часть (перманганат – окислитель, следовательно, принимает электроны и восстанавливается):



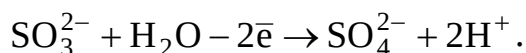
Таким образом, мы записали полуреакцию восстановления перманганат-иона MnO_4^- в кислом растворе.

2. Сульфит-ион окисляется до сульфат-иона $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$

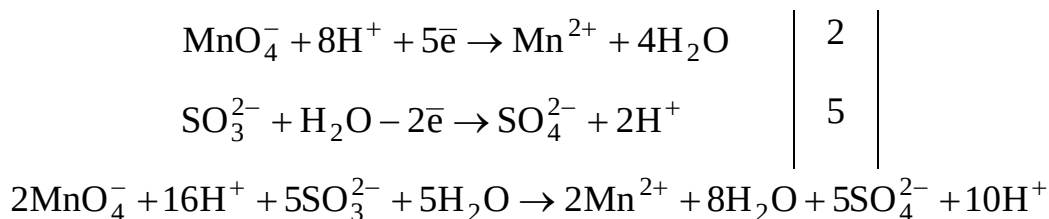
Чтобы уравнять числа атомов кислорода, к левой части необходимо добавить один атом кислорода, который может появиться из молекулы воды. Тогда в правой части нужно дописать два иона H^+ для компенсации атомов водорода в левой части:



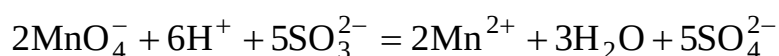
Теперь уравняем заряды. Суммарный заряд слева равен -2 , а справа $-2 + 2 = 0$, значит из левой части нужно вычесть два электрона (сульфит-ион – восстановитель, следовательно, отдает электроны и окисляется).



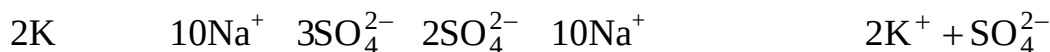
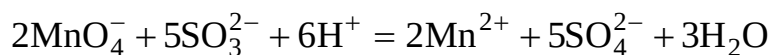
3. Поскольку при использовании метода полуреакций каждая *ОВР* представляется как алгебраическая сумма двух полуреакций, для получения окончательного уравнения реакции полуреакции суммируют, предварительно умножив на коэффициенты:



После сокращения на 10H^+ и $5\text{H}_2\text{O}$, окончательно получаем:



4. Для получения молекулярной формы уравнения под формой каждого иона записывают формулу иона противоположного знака (противоиона), указывая стехиометрическим коэффициентом число противоионов, необходимое для полной нейтрализации заряда иона, присутствующего в сокращенном ионном уравнении:



Объединяя формулы ионов в формулы молекул веществ, получают уравнение реакции в молекулярной форме:



Полуреакции, составленные с использованием описанных приемов, приводятся в справочниках, где они записаны как *полуреакции восстановления*, то есть в левой части уравнения окисленная форма, а в правой восстановленная (табл. Приложения). Это сделано для того, чтобы не повторять в таблицах одну полуреакцию дважды, сначала как полуреакцию окисления, а затем как полуреакцию восстановления.

Для составления уравнения ОВР по методу полуреакций нужно найти в справочнике нужные полуреакции и записать одну под другой. Причем ту полуреакцию, которая описывает восстановление окислителя, следует привести

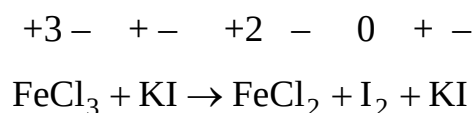
в табличной форме, а вторую полуреакцию нужно преобразовать: перенести все члены уравнения из левой части в правую и наоборот так, чтобы она превратилась в полуреакцию окисления восстановителя, а затем получить их алгебраическую сумму.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Составление уравнений ОВР по методу электронного баланса

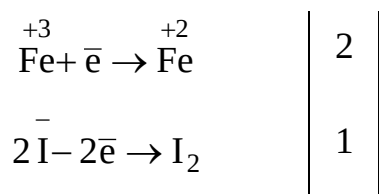
Пример 4. Закончить уравнение следующей ОВР: $\text{FeCl}_3 + \text{KI} \rightarrow$

Решение: 1. Определим степени окисления атомов в молекулах реагентов и продуктов и найдем окислитель и восстановитель.

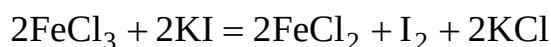


Изменяют СО железо и йод.

2. Составим схемы электронных превращений и найдем коэффициенты для окислителя и восстановителя:



3. Расставим коэффициенты в уравнении ОВР

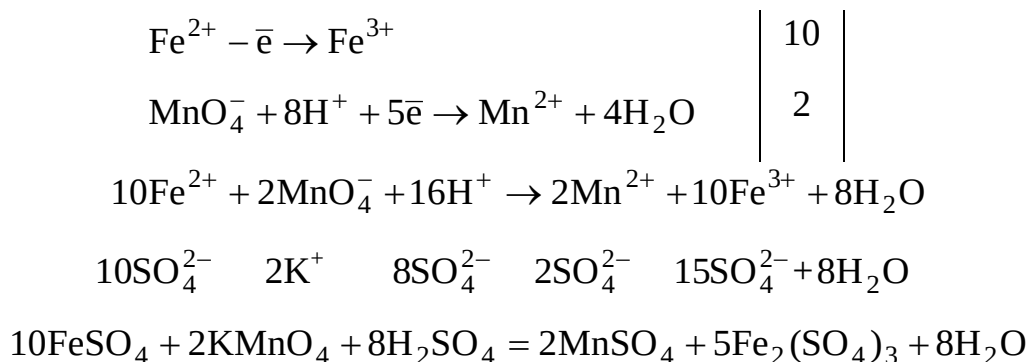


Составление уравнений ОВР по методу электронно-ионного баланса

Пример 5. Используя метод ионно-электронного баланса составьте уравнение следующей ОВР: $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

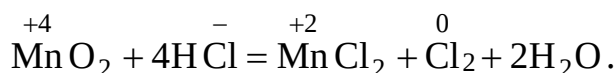
Решение: MnO_4^- – окислитель, восстанавливается в кислой среде до Mn^{2+} ;
 Fe^{2+} – восстановитель, окисляется до Fe^{3+} .

Уравнение полуреакций выпишем из таблицы Приложения. При этом полуреакцию восстановления $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ превратим в полуреакцию окисления и получим их алгебраическую сумму:

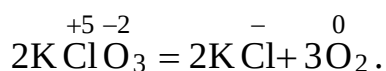


17.3 Типы окислительно-восстановительных реакций

1. **Межмолекулярные ОВР** – реакции, в ходе которых окислитель и восстановитель находятся в разных веществах:



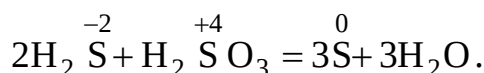
2. **Внутримолекулярные ОВР** – реакции, в ходе которых окислитель и восстановитель (атомы разных элементов) находятся в составе одного вещества:



3. **ОВР диспропорционирования** – реакции, в ходе которых атомы одного и того же элемента, находящиеся в составе одного вещества, являются и окислителями и восстановителями:



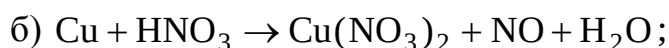
4. **ОВР компрпропорционирования** – реакции, в ходе которых участвуют два вещества, содержащие атомы одного элемента, находящегося в разных степенях окисления, а продукт содержит атомы этого элемента в промежуточной степени окисления:



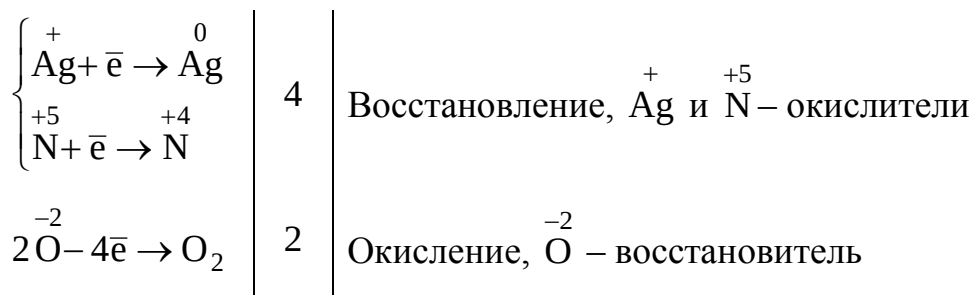
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Составление уравнений ОВР методом электронного баланса, определение их типа

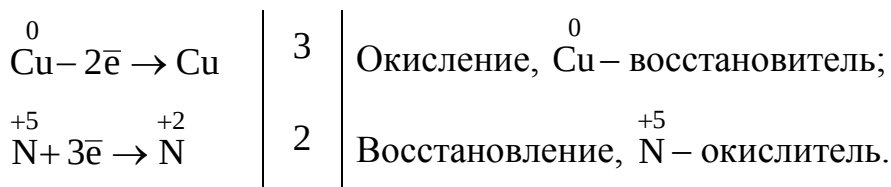
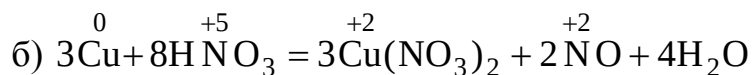
Пример 6. Составьте уравнения ОВР методом электронного баланса и определите тип следующих ОВР, выраженных схемами:



Решение: а) $2 \overset{+}{\text{Ag}} \overset{+5}{\text{N}} \overset{-2}{\text{O}_3} = 2 \overset{0}{\text{Ag}} + 2 \overset{+4}{\text{N}} \overset{0}{\text{O}_2} + \text{O}_2$.

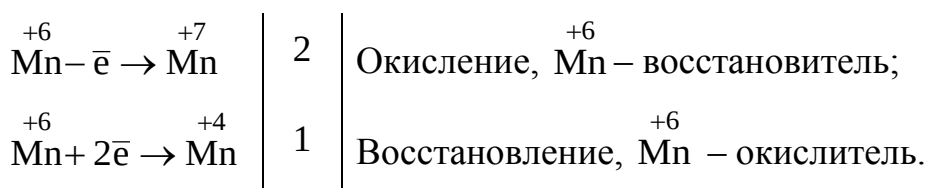
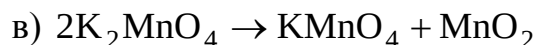


ОВР внутримолекулярная, так как окислитель и восстановитель находятся в составе одной молекулы, но данный пример – частный случай ОВР. Заключается он в том, что в окислительно-восстановительном процессе участвует несколько окислителей. Число электронов, принимаемых окислителями при получении коэффициентов в таких уравнениях суммируют.



Реакция **межмолекулярная**, окислитель и восстановитель – разные вещества. Данная реакция – частный случай ОВР, когда окислитель и восстановитель участвуют не только в окислительном процессе, но и часть

окислителя или восстановителя расходуется на солеобразование без изменения степени окисления элемента (NO_3^-). В таком случае расстановку коэффициентов перед формулами, содержащими атомы данного элемента, начинают с правой части уравнения реакции для учета числа атомов элементов, входящих и в состав соли.



Реакция *диспропорционирования* – окислитель и восстановитель атомы одного и того же элемента.

17. 4 Молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей

Окислители и восстановители реагируют между собой в отношениях, пропорциональных их молярным массам эквивалентов или кратны их величинам.

Молярная масса эквивалента окислителя – такое количество окислителя, которое присоединяет 1 моль электронов в данной ОВР.

Молярная масса эквивалента восстановителя – такое количество восстановителя, которое отдает 1 моль электронов в данной ОВР.

Молярные массы эквивалентов окислителей (X) и восстановителей определяют по формуле:

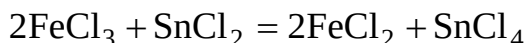
$$M(f(x)) = \frac{1}{z} M(x)$$

где Z – число электронов, которые отдает или присоединяет одна частица вещества.

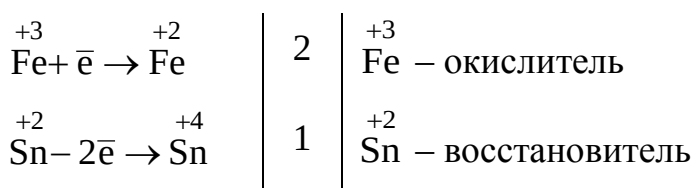
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Определение молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей

Пример 7. Определить молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя в данном уравнении ОВР:



Решение: Составим схемы электронных превращений и определим число принятых и отданных электронов.



3. Определим молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя по формуле:

$$M(f(x)) = \frac{1}{z} M(x)$$

$$M(f(\text{FeCl}_3)) = \frac{1}{1} M(\text{FeCl}_3) = 162,3 \text{ г/моль}$$

$$M(f(\text{SnCl}_2)) = \frac{1}{2} M(\text{SnCl}_2) = 95 \text{ г/моль}$$

17.5 Возможность протекания окислительно-восстановительных реакций

Возможность и полнота самопроизвольного протекания ОВР при заданных условиях, оценивается по величине энергии Гиббса ΔG . Единственным способом непосредственного определения энергии Гиббса является измерение ЭДС электрохимических цепей.

$$\Delta G_{(\text{ок.}-\text{восст.реак.})} = -nF\Delta E^0,$$

где n – число электронов, принимаемых окисленной формой при превращении ее в восстановительную форму;

F – постоянная Фарадея (96500 Кл);

ΔE^0 – ЭДС гальванического элемента, В.

Таким образом, возможность протекания ОВР можно определить не только по величине ΔG , но и по величине ЭДС.

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G^0 < 0 \\ \text{ЭДС} > 0 \end{array} \right\} \text{ОВР протекает самопроизвольно в прямом направлении}$$

При этом чем больше величина ЭДС, тем энергичнее протекает ОВР.

Электродвижущая сила ОВР в стандартных условиях равна разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов окислителя и восстановителя:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{окисл.}}^0 - \varphi_{\text{восст.}}^0$$

Таким образом, окислительно-восстановительные потенциалы служат мерой окислительно-восстановительной способности веществ. **Окислительная способность** систем возрастает с увеличением *положительных* значений потенциалов. **Восстановительная способность** систем растет со сдвигом потенциала в сторону *отрицательных* значений.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Определение направления ОВР по величине окислительно-восстановительных потенциалов

Пример 8. Пойдет ли реакция между Γ^- и Fe^{3+} с образованием свободного йода?

Решение: Из таблицы Приложения найдем уравнения полуреакций восстановления и значения их стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (φ^0):





Поскольку больший потенциал у первой полуреакции, можно заключить, что **окислителем** в данном взаимодействии будет ион Fe^{3+} . Следовательно, реакция $2\text{I}^- + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{Fe}^{2+}$ будет протекать при определенных условиях.

Возможность протекания данной реакции можно доказать так же и по величине ЭДС.

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{окисл.}}^0 - \varphi_{\text{восст.}}^0 \quad \text{ЭДС} = \varphi^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) - \varphi^0(\text{I}_2 / 2\text{I}^-)$$

$$\text{ЭДС} = 0,77 - 0,53 = 0,24\text{В}. \quad \text{ЭДС} > 0 - \text{реакция возможна.}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Степень окисления железа равна +2 в соединении:

- а) FeOHSO_4 б) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в) K_2FeO_4 г) $(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$

2. В каком случае происходит процесс восстановления?

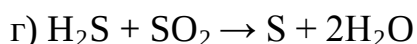
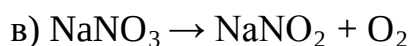
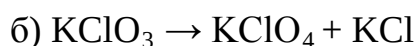
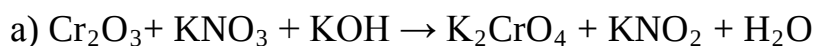
- а) $\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ б) $\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^-$ в) $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{3-}$ г) $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$

3. Какая из частиц может быть только окислителем в химических реакциях?

- а) H_2S б) S^0 в) Ca г) Ca^{2+}

4. Закончите составление следующих уравнений реакций, уравнив

коэффициенты на основе электронных схем. Укажите тип реакции. Возможны ли данные реакции? Определите молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей.



Глава 18. Электрохимические процессы

Студент должен уметь:

1. Определение возможности самопроизвольного протекания реакций замещения;
2. Рассчитывать ЭДС при стандартных условиях;
3. Определять зависимость электродных потенциалов от концентрации.

Химические процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или вызываемые им, называются **электрохимическими**.

18.1 Стандартные электродные потенциалы. Ряд напряжений.

Гальванические элементы

Характерным химическим свойством металлов является их **восстановительная** способность (отдавать электроны). Количественно эта способность характеризуется стандартным электродным потенциалом.

Стандартным электродным потенциалом ($\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$, В) называют электродный потенциал, измеренный относительно стандартного водородного электрода при стандартных условиях: концентрации ионов металла (или активности) равной 1 моль/л при 25°C (298 К).

Располагая металлы в ряд по мере возрастания их стандартных электродных потенциалов, получаем так называемый электрохимический ряд напряжений металлов, который характеризует химические свойства металлов:

1. Чем левее расположен металл в этом ряду (или чем меньше его φ^0), тем больше его восстановительная способность и меньше окислительная способность его ионов.
2. Металлы, стоящие в этом ряду левее водорода, способны вытеснять его из растворов кислот, например: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$

3. Каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые стоят в электрохимическом ряду напряжений металлов после него (менее активные металлы), например: $\text{FeSO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{Fe}$

4. Металлы, стоящие в ряду напряжений левее марганца, вытесняют водород из воды, например: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$

Электродный потенциал металла зависит от природы металла концентрации (активности) его ионов в растворе, температуры. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln C,$$

где $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – потенциал металла при данной концентрации (активности) его ионов, В;

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

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/ К·моль

T – температура, равная 298 К;

n – число электронов, участвующих в ОВР;

F – число Фарадея, равное 96500 Кл;

C – концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

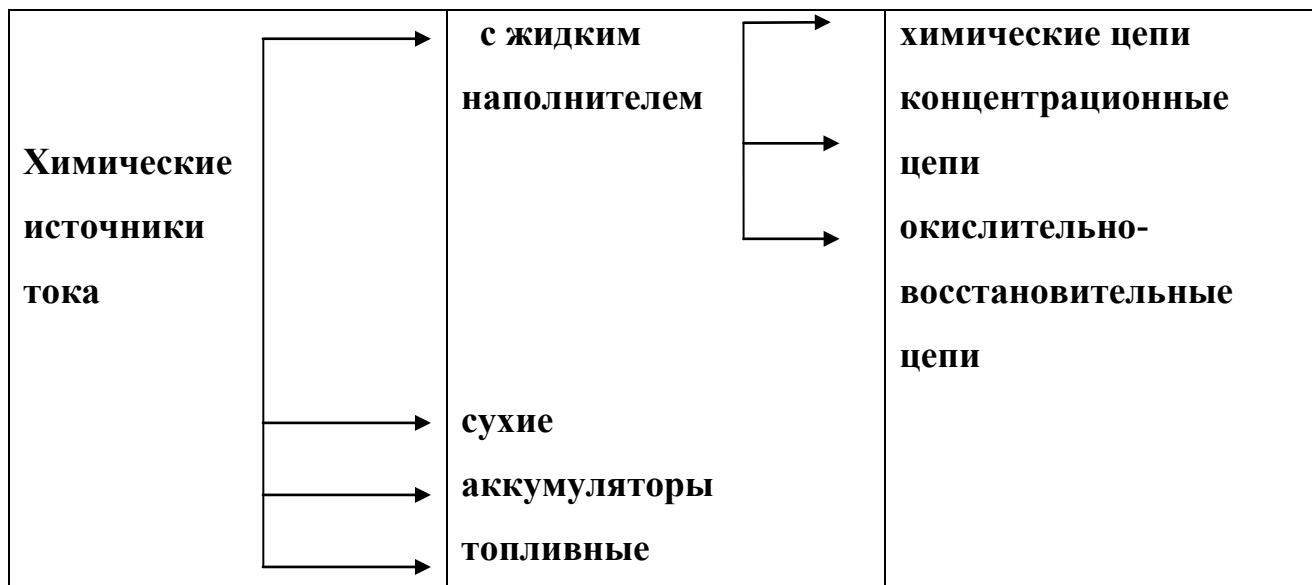
Переходя от натуральных логарифмов к десятичным, подставив соответствующие значения R, F, T, получим более удобную форму уравнения

Нернста:
$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C.$$

Ячейку, в которой за счёт протекания химической реакции возникает электрический ток, называют **гальванической**. Электрохимические реакции являются окислительно-восстановительными, протекают на границе электрод – раствор электролита, на одном электроде – окисление, на другом – восстановление, при этом происходит превращение химической энергии в электрическую. Гальванические элементы состоят из электродов, находящихся в растворе электролита. **Электрод** – твердая фаза, обладающая

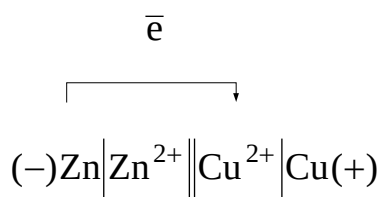
электропроводимостью и находящийся в контакте с электролитом. **Электролит** – вещество, водный раствор, или расплав которого проводит электрический ток.

Классификация химических источников электрической энергии



Примером **химической цепи** является медно-цинковый гальванический элемент, или элемент Даниэля-Якоби, который состоит из медной пластины, погруженной в раствор CuSO_4 , и цинковой пластины, погруженной в раствор ZnSO_4 . Электроды соединены внешним проводником первого рода (электронный), то есть медной проволочкой, а растворы проводником второго рода (ионный) – «электролитическим мостиком» для замыкания цепи и обеспечения электронейтральности растворов, так как он вполне проницаем для ионов.

Гальванические элементы записывают в виде схем:



Одна вертикальная черта символизирует границу между металлическим электродом и прилегающим к нему раствором электролита в каждом данном

полуэлементе, а вертикальная двойная линия как бы разделяет гальванический элемент на полуэлементы (граница между растворами).

Анод (более активный металл) – электрод, на котором происходит окисление. Анод отрицательный электрод.

Катод (менее активный металл) – электрод, на котором происходит восстановление. Катод – положительный электрод.



Токообразующая реакция: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$; $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$.

Таким образом, при замыкании внешней цепи происходит растворение цинка на цинковом электроде и выделение меди на медном электроде.

Максимальная разность потенциалов электродом, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется **электродвижущей силой E (ЭДС) элемента**.

ЭДС характеризует способность электронов к движению во внешней цепи:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{окисл.}}^0 - \varphi_{\text{восст.}}^0$$

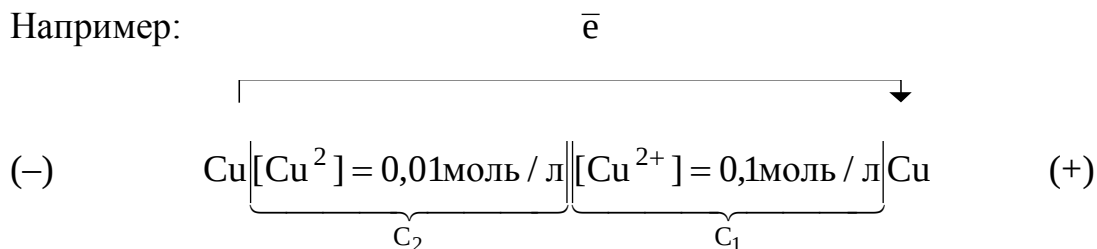
$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

Примечание: Знаки потенциалов, приведенные в ряду напряжений металлов (табл. Приложения), соответствует процессам восстановления.

В концентрационных цепях электроды и электролит – одинаковой химической природы.

ЭДС в гальваническом элементе возникает за счет разности концентрации электролитов в обоих полуэлементах.

Например:



(-) А: $\text{Cu} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ Концентрация ионов Cu^{2+} увеличивается;

(+) К: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$ Концентрация ионов Cu^{2+} понижается.

Таким образом, поток электронов в концентрационном элементе всегда направлен в сторону выравнивания концентраций.

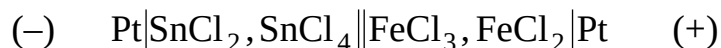
$$\mathcal{E}_{\text{ДС}} = \frac{0,058}{n} \lg \frac{C_1}{C_2},$$

где C_1 – концентрация раствора, в который помещен катод;

C_2 – концентрация раствора, в котором находится анод ($C_1 > C_2$).

В гальванических **окислительно-восстановительных** цепях химические реакции окисления и восстановления протекают отдельно – в полуэлементах. Электроды в окислительно-восстановительном процессе участия не принимают. Они служат приемником электронов на катоде и источником электронов на аноде. Изготавливают их из инертного материала, чаще из платины.

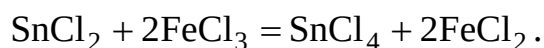
Например:



(-)А: $\text{Sn}^{2+} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ Sn^{2+} – восстановитель;

(+)К: $2\text{Fe}^{3+} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$ Fe^{3+} – окислитель.

Токобразующая реакция: $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$



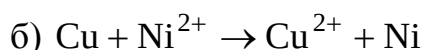
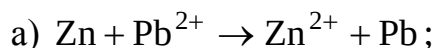
$$\varphi^0 \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ В}; \quad \varphi^0 \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} = 0,15 \text{ В}$$

Потенциал, возникающий в полуэлементе окислительно-восстановительной реакции, называют **окислительно-восстановительным потенциалом**.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Определение возможности самопроизвольного протекания реакций замещения

Пример 1. Исходя из положения металлов в ряду напряжений, определить возможность протекания следующих реакций:



Решение:

а) стандартные электродные потенциалы цинкового и свинцового электродов соответственно равны:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}.$$

Так как $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 < \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0$, цинк будет восстановителем. Следовательно, реакция возможна.

$$\text{ЭСД} = \varphi_{\text{окисл.}}^0 - \varphi_{\text{восст.}}^0$$

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,13 - (-0,76) = 0,63 \text{ В. ЭДС} > 0$$

б) стандартные электродные потенциалы медного и никелевого электродов соответственно равны:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}.$$

Поскольку $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 > \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0$, медь не может быть восстановителем и реакция не пойдет.

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 - \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = -0,25 - 0,34 = -0,59 \text{ В. ЭДС} < 0.$$

Работа гальванического элемента и расчет ЭДС при стандартных условиях

Пример 2. Гальванический элемент состоит из цинковой и серебряной пластин, опущенных в растворы своих солей с концентрацией катионов равной 1 моль/л.

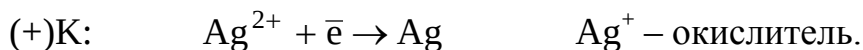
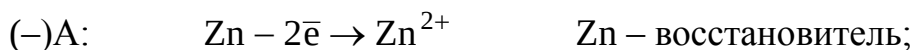
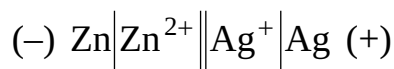
Составьте схему гальванического элемента, напишите уравнения реакций, происходящих при его работе, рассчитайте ЭДС.

Решение: Стандартные электродные потенциалы цинкового и серебряного электродов соответственно равны:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,76 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80 \text{ В}.$$

Металл, имеющий более отрицательное значение электродного потенциала при работе гальванического элемента, является анодом.

Схема гальванического элемента:



$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{окисл.}}^0 - \varphi_{\text{восст.}}^0 = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = +0,8 - (-0,76) = 1,56 \text{ В}.$$

Ответ: ЭДС равна 1,56 В.

Определение ЭДС гальванических элементов с учетом концентрации растворов

Пример 3. Рассчитайте, чему равна ЭДС элемента, составленного из медной и магниевой пластин, опущенных в растворы своих солей, если концентрация катионов магния 0,1 моль/л, а катионов меди 0,001 моль/л.

Решение: Стандартные электродные потенциалы магниевого и медного электродов соответственно равны:

$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,38 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}.$$

Электронный потенциал металла, опущенного в раствор с данной концентрацией катиона в растворе, определяют по формуле Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C.$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,058}{2} \lg 10^{-3} = 0,34 + 0,029 \cdot (-3) = +0,253 \text{ В}.$$

$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,38 + \frac{0,058}{2} \lg 10^{-1} = -2,38 + 0,029 \cdot (-1) = -2,409 \text{ В}.$$

Так как $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$, магний будет восстановителем, а ионы меди – окислителями.

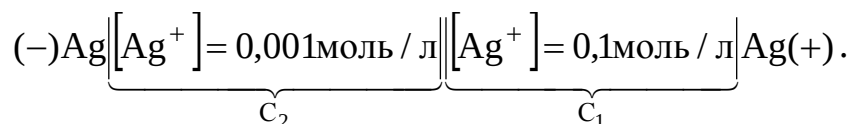
$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = 0,253 - (-2,409) = 2,662 \text{ В}.$$

Ответ: ЭДС равна 2,662 В.

Работа концентрационного гальванического элемента и расчет ЭДС

Пример 4. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, помещенных в растворы с концентрацией катионов серебра 0,001 моль/л и 0,1 моль/л. Рассчитайте ЭДС элемента.

Решение: Анодом является металл, помещенный в раствор с меньшей концентрацией. Отсюда схема гальванического элемента:

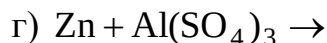
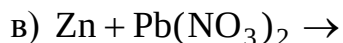
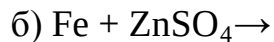
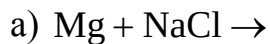


$$\text{ЭДС} = \frac{0,058}{n} \lg \frac{C_1}{C_2} = \frac{0,059}{1} \lg \frac{10^{-1}}{10^{-3}} = 0,0295 \text{ В}.$$

Ответ: ЭДС равна 0,0295 В.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какая реакция возможна?



Ответ: «в»

2. Какой металл можно использовать в качестве катода, если в гальванической паре железный анод (условия стандартные)?

а) цинк

б) алюминий

в) свинец

г) хром

3. ЭДС гальванического элемента, состоящего из марганцевого и оловянного электродов при стандартных условиях:

а) 1,22 В

б) 1,04 В

в) 1,35 В

г) 1,14 В

4. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, а в другом – анодом. Напишите для каждого из этих элементов элементарные уравнения реакции, протекающих на катоде и аноде.

5. Вычислите ЭДС гальванического элемента, образованного кадмиевым электродом, погруженным в 0,001 м раствор CdSO_4 и цинковым электродом, погруженным в 0,0001 м раствор ZnSO_4 .

18.2 ЭЛЕКТРОЛИЗ

Студент должен уметь:

1. Определять продукты электролиза растворов солей с инертным и активным анодами;
2. Рассчитывать массы веществ, молярную массу эквивалента металла и количеств электричества при электролизе раствора и расплава, времени;
3. Определять последовательность восстановления катионов из смеси при электролизе;
4. Вычислять выход по току и теоретический потенциал разложения.

Электролиз – окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Это обратный процесс происходящему в гальваническом элементе.

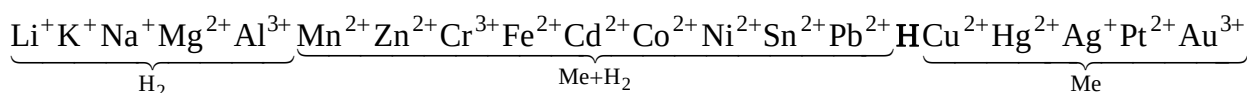
При электролизе катионы перемещаются к катоду, а анионы – к аноду. Но при электролизе анодом является положительный электрод, а катодом – отрицательный. В гальваническом элементе наоборот: отрицательный электрод – анод, а положительный – катод.

При электролизе из возможных процессов будет протекать тот, для которого минимальны затраты энергии. На катоде восстанавливаются прежде всего электрохимические системы, которые имеют наибольший электродный потенциал, а на аноде окисляются системы с наименьшим электродным потенциалом.

Последовательность разрядки ионов определяется:

- химической природой электродов (активные и инертные);
- состоянием электролитов (расплав или раствор);
- электродным потенциалом системы.

Электролиз водных растворов существенно отличается от электролиза расплавов. При этом возможно участие в электролизе молекул воды. По способности восстанавливаться *на катоде* при электролизе водных растворов электролитов катионы можно разделить на три группы, исходя из их положения в ряду напряжений. При этом изменяются и продукты электролиза. В ряду катионов от Li^+ до Al^{3+} металл при электролизе не образуется, а выделяется водород за счет восстановления воды. В ряду катионов от Mn^{2+} до Pb^{2+} при электролизе образуются одновременно металл и водород, и, наконец, в ряду Cu^{2+} – Au^{3+} образуется только металл:



На катоде водород образуется по реакциям:

в кислой среде: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$;

в нейтральной или щелочной среде: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$. $\varphi^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,0 \text{ В}$

Если к раствору, содержащему несколько катионов, приложить постепенно возрастающее напряжение, то сначала будут разряжаться катионы металлов, имеющие самые высокие стандартные потенциалы, стоящие в ряду напряжений правее. Объясняется это тем, что катионы при электролизе восстанавливаются и служат окислителями, а окислительная способность катионов металлов в ряду напряжений возрастает слева направо.

На инертном аноде окисляются восстановители, а восстановительная активность увеличивается с уменьшением потенциала. Поэтому на аноде окисляются ионы кислотных остатков только бескислородных кислот, имеющие низкие потенциалы, в следующем порядке:

Анионы	S^{2-}	I^-	Br^-	Cl^-
$\varphi^0, \text{ В}$	0,48	0,54	1,09	1,35

При этом образуются простые вещества, например: $2\text{Br}^- - 2e \rightarrow \text{Br}_2$

Если же растворы содержат ионы кислородсодержащих кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- и др.), которые имеют высокие потенциалы, то на аноде окисляются молекулы воды и выделяется кислород по реакции:
 $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ ($\varphi^0 = +1,23 \text{ В}$)

Следует заметить, что возможность окисления анионов при электролизе зависит от концентрации.

Растворимый анод при электролизе окисляется, т.е. посылает электроны во внешнюю цепь. Растворимые аноды изготавливают из таких металлов, как хром, никель, цинк, медь. Например: $\text{Cu} - 2e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$

Законы электролиза

I Закон Фарадея: *Масса вещества образующегося на электроде прямо пропорциональна количеству электричества, пропущенного через раствор:*

$$m = k \cdot \Delta q; \text{ так как } \Delta q = I \cdot \Delta t; K = \frac{M(f(x))}{F}; \Rightarrow m = \frac{M(f) \cdot I \cdot \Delta \tau}{F}$$

где k – электрохимический эквивалент вещества, г/Кл;

Δq – количество электричества (заряд), Кл;

I – сила тока, А;

$\Delta \tau$ – промежуток времени, с или ч.

Электрохимическим эквивалентом (k) называется количество вещества, которое реагирует на электроде при пропускании единицы количества электричества. За единицу количества электричества обычно принимают 1 кулон (ампер-секунда), но иногда 1 Фарадей (1F), который равен 96500 Кл/с или 26,8 г/А·ч.

Если при электролизе выделяется газ, то уравнение I закона Фарадея принимает следующий вид:

$$V_0(x) = \frac{V(f(x)) \cdot I \Delta \tau}{F}, \text{ где}$$

V_0 – объем газа при нормальных условиях

$V(f(x))$ – объем одного моля эквивалента газа.

II Закон Фарадея: *Одинаковые количества электричества выделяют на электродах массы веществ, пропорциональные молярным массам их эквивалентов:*

$$\frac{m(1)}{M(f(1))} = \frac{m(2)}{M(f(2))} = \frac{m(3)}{M(f(3))} = \text{const}$$

Для выделения одного моля эквивалента вещества требуется одно и тоже количество электричества, равное 96500 Кл.

В реальных условиях только часть пропущенного тока расходуется на выделение нужного вещества. Количественной характеристикой полноты использования тока является выход по току (η):

$$\eta = \frac{m_{\text{факт.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{факт.}} \cdot 96500}{M\left(\frac{1}{Z} \text{Me}\right) \cdot I \cdot \Delta t} \cdot 100\%$$

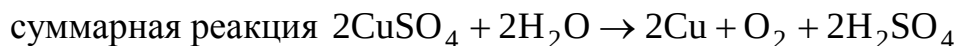
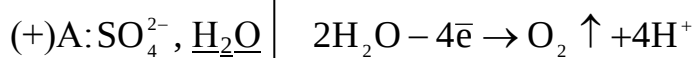
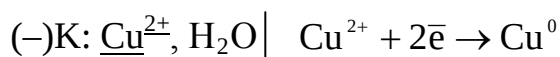
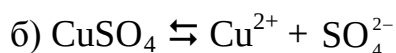
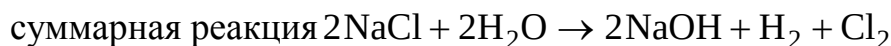
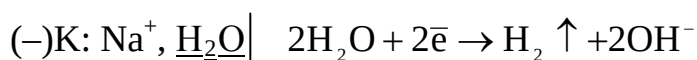
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

I Определение продуктов электролиза

Определение продуктов электролиза растворов солей с инертным анодом

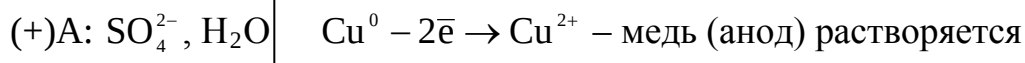
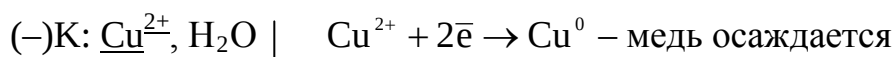
Пример 1. Определите продукты электролиза растворов NaCl и CuSO₄ с инертным анодом.

Решение: а) $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$



Определение продуктов электролиза растворов с активным анодом

Пример 2. Определите продукты электролиза раствора CuSO₄ с активным анодом (медным анодом):



II Расчеты на законы Фарадея

Определение массы вещества при электролизе раствора и расплава

Пример 3. Определите продукты электролиза раствора и расплава хлорида калия. Рассчитайте массы веществ на катоде, если процесс длился 2 часа при силе тока 3 А.

Дано:	Решение:
$\Delta t = 2 \text{ ч}$	$\text{KCl} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Cl}^-$
$I = 3 \text{ А}$	<u>Раствор</u>
$m(\text{в-в}) = ?$	$\begin{array}{l} (-)\text{К: } \text{K}^+, \text{H}_2\text{O} \quad \left \quad 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \\ (+)\text{А: } \underline{\text{Cl}^-}, \text{H}_2\text{O} \quad \left \quad 2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow \end{array}$
	$\text{В(Н)} = \text{I}; \quad \text{M(f(Н))} = \frac{1}{1} \text{M(Н)} = 1\text{г} / \text{моль}$
	$m(\text{H}_2) = \frac{\text{M(f(Н))} \cdot I \cdot \Delta \tau}{F}$
	$m(\text{H}_2) = \frac{1 \cdot 3 \cdot 2}{26,8} = 0,22 \text{ г}$
	<u>Расплав</u>
	$\begin{array}{l} (-)\text{К: } \text{K}^+ \quad \left \quad \text{K}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{K} \\ (+)\text{А: } \text{Cl}^- \quad \left \quad 2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow \end{array}$
	$\text{В(К)} = \text{I}; \quad \text{M(f(К))} = \frac{1}{1} \text{M(К)} = 56\text{г} / \text{моль}$
	$m(\text{К}) = \frac{\text{M(f(К))} \cdot I \cdot \Delta \tau}{F}$
	$m(\text{К}) = \frac{56 \cdot 3 \cdot 2}{26,8} = 12,5\text{г}$

Ответ: Масса водорода 0,22 г, калия 12,5г.

Определение времени электролиза

Пример 4. Сколько времени нужно пропускать ток в 10А через электролит, чтобы выделить 6 г магния из расплава вещества MgBr_2 ?

Дано:	Решение:
$I = 10 \text{ A}$	1. Определим молярную массу эквивалента магния.
$m(\text{Mg}) = 9 \text{ г}$	$M(\text{Mg}) = 24 \text{ г/моль}; V(\text{Mg}) = II;$
	$M(f(\text{Mg})) = \frac{1}{2} M(\text{Mg}) = \frac{1}{2} \cdot 24 = 12 \text{ г / моль}$
$\Delta t - ?$	2. Определим время электролиза
	$m = \frac{M(f) \cdot I \cdot \Delta \tau}{F}; \Rightarrow \Delta \tau = \frac{m \cdot F}{M(f(\text{Mg})) \cdot I} = \frac{9 \cdot 26,8}{12 \cdot 10} = 2,01 \text{ ч}$
Ответ: 2 часа.	

Определение последовательности восстановления катионов из смеси при электролизе и количеств электричества

Пример 5. Водный раствор содержит смесь катионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ . В какой последовательности будут восстанавливаться ионы на катоде? Сколько кулонов электричества нужно пропустить через раствор, чтобы выделить по 1 г каждого металла?

Решение: 1. Определим стандартные электродные потенциалы металлов

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,8 \text{ В}.$$

Ионы металлов будут восстанавливаться в порядке уменьшения стандартных электродных потенциалов металлов: Ag (+0,8 В), Cu (+0,34 В), Zn (–0,76 В).

2. Определим молярные массы эквивалентов металлов и количества электричества, которые необходимы для восстановления 1 г каждого металла

по формуле: $m = \frac{M(f(x)) \cdot \Delta q}{F}; \Rightarrow \Delta q = \frac{m \cdot F}{M(f(x))}$

$$V(\text{Ag}) = I; M(f(\text{Ag})) = \frac{1}{1} M(\text{Ag}) = 108 \text{ г/моль}; \Delta q = \frac{1 \cdot 96500}{108} = 893,5 \text{ Кл}$$

$$B(\text{Cu}) = \text{II}; M(f(\text{Cu})) = \frac{1}{2} M(\text{Cu}) = \frac{1}{2} \cdot 64 = 32 \text{ г/моль}; \Delta q = \frac{1 \cdot 96500}{32} = 3015,6 \text{ Кл}$$

$$B(\text{Zn}) = \text{II}; M(f(\text{Zn})) = \frac{1}{2} M(\text{Zn}) = \frac{1}{2} \cdot 65 = 32,5 \text{ г/моль}; \Delta q = \frac{1 \cdot 96500}{32,5} = 2969,2 \text{ Кл}$$

Ответ: Ионы будут восстанавливаться в последовательности: Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} .

$$\Delta q(\text{Ag}) = 893,5 \text{ Кл}, \Delta q(\text{Cu}) = 3015,6 \text{ Кл}, \Delta q(\text{Zn}) = 2969,2 \text{ Кл}$$

Определение молярной массы эквивалента металла

Пример 6. Определите молярную массу эквивалента металла и его название, если для выделения металла потребовалось затратить 3037,16 Кл электричества. Валентность металла равна двум.

Дано:

$$\Delta q = 3037,16 \text{ Кл}$$

$$m = 1 \text{ г}$$

$$B(\text{Me}) = 2$$

$$\eta - ?$$

Решение:

1. Определить молярную массу эквивалента металла.

$$m = \frac{M(f(x)) \cdot \Delta q}{F}; \Rightarrow M(f(x)) = \frac{m \cdot F}{\Delta q};$$

$$M(f(\text{Me})) = \frac{1 \cdot 96500}{3037,16} = 31,7 \text{ г/моль}$$

2. Определить молярную массу двухвалентного металла ($B = 2$).

$$M(f(x)) = \frac{1}{z} M(x); M(x) = M(f(x)) \cdot B; M(\text{Me}) = 31,7 \cdot 2 = 63,5 \text{ г/моль}$$

Такую молярную массу имеет медь

Ответ: металл медь, $M(f(\text{Cu})) = 31,7 \text{ г/моль}$

Определение объема газа при электролизе раствора

Пример 7 Ток силой 5 А пропускали через водный раствор сульфида натрия в течение 2 часов. Вычислите объем выделившегося на катоде водорода (условия нормальные).

Дано:

$$\Delta \tau = 2 \text{ ч}$$

$$I = 5 \text{ А}$$

$$V_0(\text{H}_2) = ?$$

Решение:

$$1. V(\text{H}_2) = I; M(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль}; M(f(\text{H})) = \frac{1}{1} M(\text{H}) = 1 \text{ г/моль}$$

2. Определим эквивалентный объем водорода $V(f(\text{H}_2))$

$$2 \text{ г } (\text{H}_2) \text{-----} 22,4 \text{ л (н.у.)}$$

$$1 \text{ г -----} x \text{ л}$$

$$x = 11,2 \text{ л}$$

3. Определим объем водорода по формуле:

$$V_0(\text{H}_2) = \frac{V(fx) \cdot I \cdot \Delta \tau}{F}; V_0(\text{H}_2) = \frac{11,2 \cdot 2 \cdot 5}{26,8} = 4,2 \text{ л}$$

Ответ: 4,2 литра.

Определение выхода по току

Пример 8 При электролизе водного раствора AgNO_3 с нерастворимым анодом в течение 25 минут при силе тока 3 А на катоде выделилось 4,8 г серебра. Рассчитайте выход по току.

Дано:

$$\Delta t = 25 \text{ мин.} = 0,42 \text{ ч}$$

$$I = 3 \text{ А}$$

$$m(\text{Ag}) = 4,8 \text{ г}$$

$$\eta = ?$$

$$M(f(\text{Ag})) = \frac{1}{1} M(\text{Ag}) = 108 \text{ г/моль}$$

Решение:

1. Определить выход по току.

$$\eta = \frac{m \cdot F}{M\left(\frac{1}{1} \text{ Ag}\right) \cdot I \cdot \Delta t} \cdot 100\% = \frac{4,8 \cdot 26,8 \cdot 100}{108 \cdot 3 \cdot 0,42} = 90\%$$

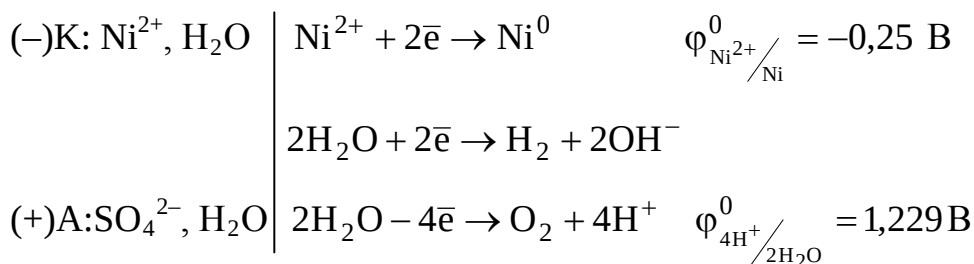
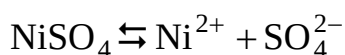
Ответ: выход по току 90%.

Определение теоретического потенциала разложения

Пример 9. Рассчитайте теоретический потенциал разложения водного раствора NiSO_4 при электролизе на платиновых электродах.

Решение: Теоретически величина напряжения разложения должна быть равна ЭДС гальванического элемента, отвечающего обратной реакции, т.е.

$$E_{\text{разл. (теор.)}} = \text{ЭДС. } \text{ЭДС} = \varphi_{\text{ОКИЛ}}^0 - \varphi_{\text{ВОССТ}}^0; E_{\text{разл.}} = \varphi_{(\text{анод})} - \varphi_{(\text{катод})}$$



$$E_{\text{разл.}} = 1,229 - (-0,25) = 1,479 \text{ В.}$$

Ответ: 1,479 В.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Металл, который не может быть получен при электролизе водного раствора соли с инертным анодом:

- а) Mg б) Sn в) Au г) Zn

Ответ: «а»

2. Какое из веществ дает одинаковые продукты при электролизе расплава и водного раствора с инертным анодом?

- а) KI б) K_2SO_4 в) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ г) Cu Cl_2

Ответ: «г»

3. Продуктами электролиза водного раствора PbCl_2 при инертном аноде являются:

- а) Pb, H_2 , O_2 б) Pb, Cl_2 , H_2 в) H_2 , O_2 , Cl_2 г) Pb, Cl_2

Ответ: «б»

4. Какая масса меди выделится при электролизе CuSO_4 , если ток равен 5 А, а продолжительность электролиза 20 минут?

Ответ: 1,98 г

5. Электролиз раствора Zn SO_4 проводили с нерастворимым анодом в течение 6,7 ч. Выделился кислород объемом 5,6 л, измеренный при н.у. Вычислите ток и массу цинка при выходе его по току 70%.

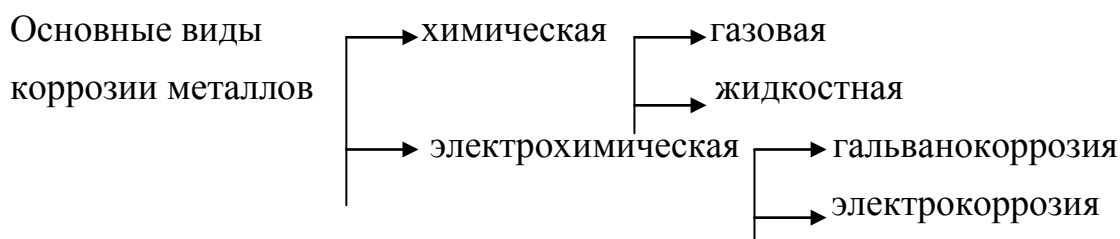
Ответ: 0,26 А, 1,5 г

18.3 Коррозия металлов

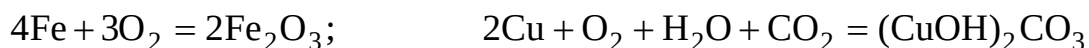
Студент должен уметь:

1. Составлять схемы гальванического элемента, возникающего при коррозии контактирующих металлов;
2. Вычислять массу металла, окисляющегося при коррозии и время коррозии
3. Предсказывать продукты коррозии;
4. Определение типа гальванического покрытия;

Коррозия – процесс самопроизвольного разрушения металла под влиянием внешней среды. Это окислительно-восстановительный процесс.



Химическая коррозия обусловлена взаимодействием металлов с сухими газами и жидкостями, не проводящими электрический ток. В результате химической коррозии металл покрывается слоем продуктов окисления – оксидами, солями или гидроксидами. Эта пленка препятствует диффузии окислителя к металлу, замедляя или прекращая коррозию.

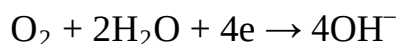


Пример химической коррозии – появление окарины (смесь $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$, Fe_2O_3) на двигателях внутреннего сгорания

Электрохимическая коррозия осуществляется в результате взаимодействия металлов со средами, проводящими электрический ток, например: в почве, во влажной атмосфере, в растворах электролитов. При этом происходит перенос электронов от одного участка к другому.

Гальванокоррозия – окисление металла, являющегося анодом самопроизвольно возникающей гальванической цепи. Отличается от гальванического элемента тем, что нет внешнего проводника и электроны перемещаются по куску металла. Разрушается более активный металл, имеющий меньшее значение стандартного электродного потенциала. Чаще гальванокоррозия протекает на стыке двух металлов (один металл покрыт другим, в основной конструкции имеются мелкие детали, изготовленные из менее активного металла или в металле есть примеси, которые могут быть катодом).

Особенно распространена *атмосферная коррозия*. Например, при контакте железа с медью, находящихся во влажном воздухе, возникает гальванический элемент, в котором анодом служит железо, а катодом медь. В результате работы такого гальванического элемента более активный металл железо окисляется и посылает свои электроны к меди: $(\text{Fe}^0 - 2e \rightarrow \text{Fe}^{3+})$. Поступающие на поверхность катода электроны восстанавливаются кислородом, находящимся в растворе электролита по реакции:



В средах со значительной концентрацией ионов водорода роль окислителя играют не молекулы воды, а ионы водорода H^+ : $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$

Электрокоррозия – окисление металла, являющегося анодом электролизной системы, самопроизвольно возникающей под влиянием тока от внешнего источника тока, чаще под действием блуждающих токов (ответвляющихся от своего основного пути). Источниками блуждающих токов могут быть различные системы и устройства, работающие на постоянном токе, например железнодорожные пути электропроводов, трамвайные линии и др. Коррозии может подвергаться участок рельса из которого ток выходит в почву и участок подземного металлического трубопровода, откуда ток выходит, возвращаясь в рельс.

Защита металлов от коррозии:

- Изменение состава среды (удаление вредных примесей из среды, окружающей металл, использование ингибиторов (замедлителей коррозии));
- Изменение коррозионных свойств металлов;
- Защитные покрытия (металлические и неметаллические);
- Электрохимическая защита (анодная (протекторная) и катодная (электрозащита));

Протектор (более активный металл) соединяют с защищаемой конструкцией. Он разрушается, посылая электроны к катоду (защищаемое сооружение из менее активного металла). *Катодная защита* заключается в том, что защищаемое изделие подключают к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, поэтому оно становится катодом, а анодом служит вспомогательный, обычно стальной электрод, который растворяется. Анод подключают к положительному полюсу внешнего источника.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Составление схемы гальванического элемента, возникающего при коррозии контактирующих металлов

Пример 1. Составьте схему гальванического элемента, образующегося при контакте хрома с медью в кислой среде (HCl).

Решение: Исходя из положения металлов в ряду напряжения, определяем, какой из этих металлов более активен. $\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,744 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$.

Хром активнее меди и он будет анодом, а медь катодом.

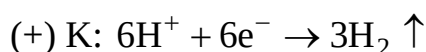
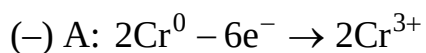


Схема гальванического элемента:



Вычисление массы металла, окисляющегося при коррозии

Пример 2. Вычислить массу растворившегося алюминия и силу тока, возникающую при коррозии медненного алюминия, если за 45 с работы гальванопары на катоде выделилось 0,09 л водорода (н.у.).

Дано:

$$\Delta t = 45 \text{ с}$$

$$V(\text{H}_2) = 0,09 \text{ л}$$

$$m(\text{Al}) - ?$$

$$I - ?$$

$$M(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль}$$

Решение:

1. Определим молярную массу эквивалента водорода и вычислим эквивалентный объем водорода

$$V(\text{H}) = I; V(f(\text{H})) = \frac{1}{1} M(\text{H}) = 1 \text{ г/моль}$$

$$\begin{array}{l|l} 2 \text{ г } (\text{H}_2) & \text{-----} 22,4 \text{ л} \\ 1 \text{ г} & \text{-----} x \end{array} \quad \left| \quad x = 11,2 \text{ л} \right.$$

2. Определим силу тока по формуле I закона Фарадея

$$V_0(x) = \frac{V(f(x)) \cdot I \cdot \Delta \tau}{F} \Rightarrow I = \frac{V_0(x) \cdot F}{V(f(x)) \cdot \Delta \tau}; I = \frac{0,09 \cdot 96500}{11,2 \cdot 45} = 17,5 \text{ А}$$

3. Определим молярную массу эквивалента алюминия и его массу по формуле II закона Фарадея

$$V(\text{Al}) = III; M(f(\text{Al})) = \frac{1}{3} M(\text{Al}) = \frac{1}{3} \cdot 27 = 9 \text{ г/моль};$$

$$m = \frac{M(f(x)) \cdot I \cdot \Delta \tau}{F}; m(\text{Al}) = \frac{9 \cdot 17,5 \cdot 45}{96500} = 0,072 \text{ г}$$

Ответ: $m(\text{Al}) = 0,072 \text{ г}$, $I = 17,5 \text{ А}$

2. Определим объем водорода, выделившегося на катоде за 1 секунду:

$$0,09 : 45 = 0,002 \text{ л}$$

3. Определим силу тока:

$$f_{\text{экв.}(\text{H}_2)} = \frac{1}{2}; \quad V_{\text{э}(\text{H}_2)} = V_{\text{м}} \cdot f_{\text{экв.}} = 22,4 \cdot \frac{1}{2} = 11,2 \text{ л}$$

$$I = \frac{m \cdot F}{V_{\text{э}}} = \frac{0,002 \cdot 96500}{11,2} = 17,2 \text{ А.}$$

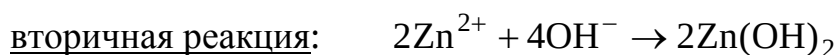
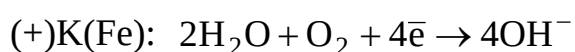
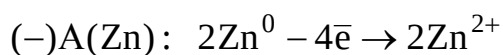
Ответ: Сила тока 17,2 А; масса алюминия 0,072 г.

Определение продуктов коррозии

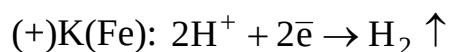
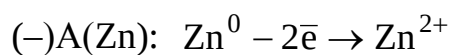
Пример 3. Определите продукты коррозии в кислой среде и во влажном воздухе для оцинкованного и луженого железа при нарушении целостности покрытия.

Решение: а) коррозия оцинкованного железа (Zn/Fe):

во влажном воздухе:

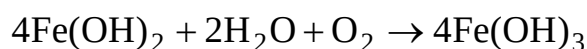
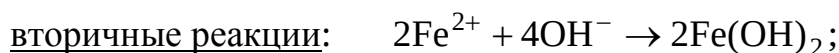
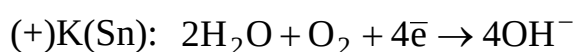
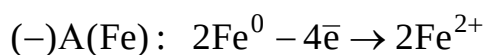


в кислой среде:

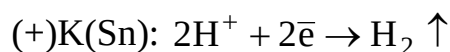
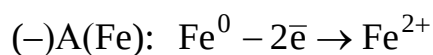


б) коррозия луженого железа (Fe/Sn):

во влажном воздухе:



в кислой среде:



Определение времени коррозии

Пример 4. В течение какого времени полностью разрушится за счет коррозии консервная банка (Fe/Sn), если масса железа составляет 45 г (массой олова пренебречь), а сила коррозионного тока 0,01 А?

Дано:

$$m(Fe) = 45 \text{ г}$$

$$I = 0,01 \text{ А}$$

$$\Delta t - ?$$

Решение

1. Определим молярную массу эквивалента железа

$$B(Fe) = II; M(f(Fe)) = \frac{1}{2} \cdot 56 = 28 \text{ г/моль}$$

2. Определим время коррозии по формуле:

$$m = \frac{M(f(x)) \cdot I \cdot \Delta \tau}{F} \Rightarrow \Delta \tau = \frac{m \cdot F}{M(f(x)) \cdot I} = \frac{45 \cdot 26,8}{28 \cdot 0,01} = 4307 \text{ ч}$$

3. Переведем время в сутки $4307 : 24 = 179,45 \text{ сут.}$

Ответ: консервная банка разрушится за 179,45 суток.

Протекторная защита

Пример 5. Протектором из какого металла можно защитить никель?

- а) Cu б) Ag в) Zn г) Pt

Решение:

Протектор – более активный металл. Данные металлы в ряду напряжений занимают следующее положение: Zn Ni Cu Ag Pt. Активнее никеля цинк.

Ответ: «в»

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какой из металлов может быть анодом для хрома?

- а) Ni б) Cr в) Fe г) Mn

Ответ: «г»

2. Для защиты медных изделий от коррозии в качестве катодного покрытия можно использовать

- а) Pt б) Cr в) Ni г) W

Ответ: «а»

3. Какие продукты образуются при гальванокоррозии алюминия, покрытого медью в кислой среде?

- а) Al^{3+} , H_2 б) Cu^{2+} , O_2 в) Al, H_2 г) Cu^{2+} , H_2

Ответ: «а»

4. Железная пластинка, склепанная с медной, погружена в разбавленную H_2SO_4 . На какой пластинке будет выделяться водород? Происходящие процессы изобразите электронными уравнениями.

5. За сколько лет полностью разрушится покрытие на оцинкованном листе железа, если масса цинка 200 г, а сила коррозионного тока 0,01 А?

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Электроотрицательность элементов по Полингу

H 2,1																
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 2,0	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	La - Lu 1,0 - 1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2

Стандартные энтальпии образования (ΔH_{298}^0), энтропии (S_{298}^0),
энергии Гиббса (ΔG_{298}^0) и изобарные теплоемкости ($C_{p,298}^0$)

простых веществ и соединений

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	$C_{p,298}^0$, Дж/моль·К
Ag кр.	0	42,55	0	25,44
Al кр.	0	28,33	0	24,35
Au кр.	0	47,40	0	25,36
B кр.	0	5,86	0	11,09
Br ₂ ж.	30,91	245,37	3,14	36,07
C алмаз	1,83	2,37	2,83	6,11
C графит	0	5,74	0	8,54
Ca-α	0	41,63	0	26,36
Cl ₂ г.	0	222,98	0	33,93
Cr кр.	0	23,64	0	23,35
Cs кр.	0	84,35	0	31,38
Cu кр.	0	33,14	0	24,43
F ₂ г.	0	202,67	0	31,30
Fe-α	0	27,15	0	24,98
H ₂ г.	0	130,52	0	28,83
Hg ж.	0	75,90	0	27,99
Hg г.	61,30	174,85	31,80	20,79
I ₂ кр.	0	116,14	0	54,44
I ₂ г.	62,43	260,60	19,39	36,90
K кр.	0	64,18	0	29,58
Mg кр.	0	32,68	0	24,89
N ₂ г.	0	191,50	0	29,12
Na кр.	0	51,21	0	28,24
O ₂ г.	0	205,04	0	29,37

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	$C_{p,298}^0$, Дж/моль·К
O ₃ г.	142,2	238,82	162,76	39,25
P бел.	0	41,09	0	23,82
P красн.	-17,45	22,80	-12,00	21,39
Pb кр.	0	64,81	0	26,82
S монокл.	0,38	32,55	0,19	23,64
S ромб.	0	31,92	0	22,68
Sn бел.	0	51,55	0	26,99
Zn кр.	0	41,63	0	25,44
Ag ₂ O кр.	-30,54	121,75	-10,90	65,86
Ag ₂ S-α	-31,80	143,51	-39,70	76,53
Ag ₂ SO ₄ кр.	-715,88	200,00	-618,36	131,38
AlBr ₃ кр.	-513,38	180,25	-490,60	100,50
AlCl ₃ кр.	-704,17	109,29	-628,58	91,00
AlF ₃ -α	-1510,42	66,48	-1431,15	75,10
Al ₂ O ₃ -корунд	-1675,69	50,92	-1582,27	79,04
Al ₂ (SO ₄) ₃ -кр.	-3441,80	239,20	-3100,87	259,41
BCl ₃ г.	-402,96	290,08	-387,98	62,63
BF ₃ г.	-1136,58	254,01	-1119,93	50,46
B ₂ O ₃ кр.	-1270,43	53,84	-1191,29	62,76
BeCO ₃ кр.	-1210,85	112,13	-1132,77	85,35
BaCl ₂ кр.	-859,39	123,64	-811,71	75,31
Ba(NO ₃) ₂ кр.	-992,07	213,80	-797,23	151,63
BaO кр.	-553,54	70,29	-525,84	46,99
Ba(OH) ₂ кр.	-943,49	100,83	-855,42	97,91
BaSO ₄ кр.	-1458,88	132,21	-1348,43	102,09
BeO кр.	-598,73	14,14	-569,54	25,56
CO г.	-110,53	197,55	-137,15	29,14
CO ₂ г.	-393,51	213,66	-394,37	37,11

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	$C_{p,298}^0$, Дж/моль·К
COCl ₂ г.	–219,50	283,64	–20531	57,76
CS ₂ ж.	88,70	151,04	64,41	75,65
CS ₂ г.	116,70	237,77	66,55	45,48
CaC ₂ -α	–59,83	69,96	–64,85	62,72
CaCO ₃	–1206,83	91,71	–1128,35	83,47
CaCl ₂ кр.	–795,92	108,37	–74934	72,59
CaF ₂ -α	–1220,89	68,45	–1168,46	67,03
Ca(NO ₃) ₂ кр.	–938,76	193,30	–743,49	149,33
CaO кр.	–635,09	38,07	–603,46	42,05
Ca(OH) ₂ кр.	–985,12	83,39	–897,52	87,49
CaS кр.	–476,98	56,61	–471,93	47,49
CaSO ₄ ангидрит	–1436,28	106,69	–1323,90	99,66
Ca ₃ (PO ₄) ₂ -α	–4120,82	235,98	–3884,90	227,82
CdO кр.	–258,99	54,82	–229,33	43,64
ClO ₂ г.	104,60	257,02	122,34	41,84
Cl ₂ O г.	75,73	266,23	93,40	45,44
CrCl ₃ кр.	–556,47	123,01	–486,37	91,80
CrO ₃ кр.	–590,36	73,22	–513,44	69,33
Cr ₂ O ₃ кр.	–1140,56	81,17	–1058,97	104,52
CsCl кр.	–442,83	101,18	–414,61	52,63
CsOH кр.	–406,68	77,82	–354,71	–
CuCl кр.	–137,24	87,02	–120,06	48,53
CuCl ₂ кр.	–205,85	108,07	–161,71	71,88
CuO кр.	–162,00	42,63	–134,26	42,30
CuSO ₄ кр.	–770,90	109,20	–661,79	98,87
Cu ₂ O кр.	–173,18	92,93	–150,56	63,64
Cu ₂ S кр.	–79,50	120,92	–86,27	76,32
FeCO ₃ кр.	–738,15	95,40	–665,09	83,26

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	$C_{p,298}^0$, Дж/моль·К
FeO кр.	–264,85	60,75	–244,30	49,92
FeS-β	–100,42	60,29	–100,78	50,54
FeSO ₄ кр.	–927,59	107,53	–819,77	100,58
FeS ₂ кр.	–177,40	52,93	–166,05	62,17
Fe ₂ O ₃ кр.	–822,16	87,45	–740,34	103,76
Fe ₃ O ₄ кр.	–1117,13	146,19	–1014,17	150,79
HBr г.	–36,38	198,58	–53,43	29,14
HCN г.	132,00	201,71	121,58	35,90
HCl г.	–92,31	186,79	–9 [^] ,30	26,53
HI г.	26,36	206,48	1,58	26,32
H ₂ O ж.	–285,83	69,95	–237,23	75,30
H ₂ O г.	–241,81	188,72	–228,61	33,61
H ₂ O ₂ ж.	–187,86	109,60	–120,52	89,33
H ₂ O ₂ г.	–135,88	234,41	–105,74	42,39
H ₂ S г.	–20,60	205,70	–33,50	33,44
H ₂ SO ₄ ж.	–813,90	156,90	–690,14	138,91
H ₃ PO ₄ ж.	–1266,90	200,83	–1134,00	106,10
HgCl ₂ кр.	–228,24	140,02	–180,90	73,91
HgO красн.	–90,88	70,29	–58,66	44,88
HgS красн.	–58,99	82,42	–51,42	48,41
Hg ₂ SO ₄	–744,65	200,71	–627,51	131,96
KBr красн.	–393,80	95,94	–380,60	52,30
KCl кр.	–436,68	82,55	–408,93	51,49
KClO ₃ кр.	–391,20	142,97	–289,80	100,25
KClO ₄ кр.	–430,12	151,04	–300,58	112,40
KI кр.	–327,90	106,40	–323,18	53,00
KMnO ₄ кр.	–828,89	171,54	–729,14	117,57
KNO ₃ -α	–492,46	132,88	–392,75	96,29

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	$C_{p,298}^0$, Дж/моль·К
КОН кр.	–424,72	79,28	–379,22	65,60
K ₂ CO ₃ кр.	–1150,18	155,52	–1064,87	114,44
K ₂ CrO ₄ кр.	–1385,74	200,00	–1277,84	146,00
K ₂ Cr ₂ O ₇ кр.	–2067,27	291,21	–1887,85	219,70
K ₂ SO ₄ кр.	–1433,69	175,56	–1316,04	130,70
LiCl кр.	–408,27	59,30	–384,30	48,39
LiOH кр.	–484,67	42,78	–439,00	49,58
Li ₂ CO ₃ кр.	–1216,00	90,16	–1132,67	96,20
MgCO ₃ кр.	–1095,85	65,10	–1012,15	76,11
MgCl ₂ кр.	–644,80	89,54	–595,30	71,25
MgO кр.	–601,49	27,07	–569,27	37,20
Mg(OH) ₂ кр.	–924,66	63,18	–833,7	76,99
MgSO ₄ кр.	–1287,42	91,55	–1173,255	95,60
MaCl ₂ кр.	–481,16	118,24	–440,41	72,97
MnO кр.	–385,10	61,50	–363,34	44,10
MnO ₂ кр.	–521,49	53,14	–466,68	54,02
Mn ₂ O ₃ кр.	–957,72	110,46	–879,91	107,50
Mn ₃ O ₄ кр.	–1387,60	154,81	–1282,91	148,08
NH ₃ ж.	–69,87	–	–	80,75
NH ₃ г.	–45,94	192,66	–16,48	35,16
NH ₄ Cl-β	– 314,22	95,81	– 203,22	84,10
NH ₄ NO ₃ кр.	– 365,43	151,04	– 183,93	139,33
(NH ₄) ₂ SO ₄ кр.	– 1180,31	220,08	– 901,53	187,30
NO г.	91,26	210,64	87,58	29,86
NOCl г.	52,59	263,50	66,37	39,37
NO ₂ г.	34,19	240,06	52,29	36,66
N ₂ O г.	82,01	219,83	104,12	38,62
N ₂ O ₄ г.	11,11	304,35	99,68	79,16
N ₂ O ₅ г.	13,80	355,65	117,14	95,28

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	$C_{p,298}^0$, Дж/моль·К
NaAlO ₂ кр.	– 1133,03	70,29	– 1069,20	73,30
NaBr кр.	– 361,41	86,82	– 349,34	51,90
NaCl кр.	– 411,12	72,13	– 384,13	50,81
NaF кр.	– 573,63	51,30	– 543,46	46,86
NaI кр.	– 287,86	98,32	– 284,59	52,50
NaNO ₃ -α	– 466,70	116,50	– 365,97	93,05
NaOH-α	– 426,35	64,43	– 380,29	59,66
Na ₂ B ₄ O ₇ кр.	– 3276,70	189,50	– 3081,80	186,80
Na ₂ CO ₃ -α	– 1130,80	138,80	– 1048,20	111,30
NaH ₂ PO ₄ кр.	– 1544,90	127,57	– 1394,24	116,94
Na ₂ HPO ₄ кр.	– 1754,86	150,60	– 1615,25	135,28
Na ₂ O кр.	– 417,98	75,06	– 379,26	68,89
Na ₂ S кр.	– 374,74	79,50	– 358,13	84,93
Na ₂ SO ₃ кр.	– 1089,43	146,02	– 1001,21	120,08
Na ₂ SO ₄ -α	– 1387,21	149,62	– 1269,50	128,35
Na ₂ S ₂ O ₃ кр.	– 1117,13	(225)	(– 1043)	145,98
Na ₃ PO ₄ кр.	– 1924,64	224,68	– 1811,31	153,57
NiO-α	– 239,74	37,99	– 211,60	44,31
NiS кр.	– 79,50	52,97	– 76,87	47,11
PCl ₃ ж.	– 320,91	218,49	– 274,08	131,38
PCl ₃ г.	– 287,02	311,71	– 267,98	71,84
PCl ₅ кр.	– 445,89 «	170,80	– 318,36	(138)
PCl ₅ г.	– 374,89	364,47	– 305,10	112,97
P ₂ O ₃ ж.	(– 1097)	(142)	(– 1023)	144,40
P ₂ O ₅ кр.	– 1507,20	140,30	– 1371,70	(41,8)
PbBr ₂ кр.	– 282,42	161,75	– 265,94	80,54
PbCO ₃ кр.	– 699,56	130,96	– 625,87	87,45
PbCl ₂ кр.	– 359,82	135,98	– 314,56	76,99
PbCl ₂ г.	– 173,64	315,89	– 182,02	55,23

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	$C_{p,298}^0$, Дж/моль·К
PbI ₂ кр.	– 175,23	175,35	– 173,56	81,17
PbO желт.	– 217,61	68,70	– 188,20	45,77
PbO красн.	– 219,28	66,11	– 189,10	45,81
PbO ₂ кр.	– 276,56	71,92	– 217,55	64,77
Pb ₃ O ₄ кр.	– 723,41	211,29	– 606,17	146,86
PbS кр.	– 100,42	91,21	– 98,77	49,48
PbS г.	122,4	251,33	76,25	35,10
PbSO ₄ кр.	– 920,48	148,57	– 813,67	103,22
SO ₂ г.	– 296,90	248,07	– 300,21	39,87
SO ₃ г.	– 395,85	256,69	– 371,17	50,09
Sb ₃ O ₃ кр.	– 715,46	132,63	– 636,06	111,76
Sb ₂ O ₅ кр.	– 1007,51	125,10	– 864,74	117,61
SiF ₄ г.	– 1614,94	282,38	– 1572,66	73,64
SiH ₄ г.	37,73	204,56	57,18	42,89
SiO ₂ кварц-α	– 910,94	41,84	– 856,67	44,43
SiO ₂ стекл.	– 903,49	46,86	– 850,71	44,35
SnCl ₂ кр.	– 330,95	131,80	– 288,40	75,58
SnCl ₄ ж.	– 528,86	258,99	– 457,74	165,27
SnCl ₄ г.	– 489,11	364,84	– 449,55	98,32
ZnCl ₂ кр.	– 415,05	111,46	– 369,39	67,53
ZnCl ₂ г.	– 265,68	276,56	– 269,24	56,90
ZnO кр.	– 348,11	43,51	– 318,10	40,25
ZnS кр.	– 205,18	57,66	– 200,44	45,36
ZnSO ₄ кр.	– 981,36	110,54	– 870,12	99,06
Zn(OH) ₂ кр.	– 645,43	76,99	– 555,92	74,27
CH ₄	– 74,85	186,27	– 50,85	35,71
C ₂ H ₂	226,85	200,82	209,21	43,93
C ₂ H ₄	52,30	219,45	68,14	43,56

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	$C_{p,298}^0$, Дж/моль·К
C ₂ H ₆	– 84,67	229,49	– 32,93	52,64
C ₃ H ₈	– 103,85	269,91	– 23,53	73,51
C ₄ H ₆	162,21	293,01	198,44	80,12
C ₄ H ₁₀	– 126,15	310,12	– 17,19	97,45
C ₅ H ₁₂	– 173,33	262,85	– 9,66	172,90
C ₆ H ₆	49,03	173,26	124,38	135,14
C ₆ H ₁₄ г	– 167,19	388,40	– 0,32	143,09
CH ₂ O ₂ ж.	– 424,76	128,95	– 361,74	99,04
CH ₄ O ж.	– 238,57	126,78	– 166,27	81,60
CH ₄ O г.	– 201,00	239,76	– 162,38	44,13
C ₂ H ₂ O ₄ кр.	– 829,94	120,08	– 701,73	109,00
C ₂ H ₄ O ₂ ж.	– 484,09	159,32	– 389,36	123,43
C ₂ H ₆ O ж.	– 276,98	281,38	– 174,5	111,96
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ кр.	– 2222,12	360,24	– 1544,70	425,00

Содержание основных питательных веществ
и энергетическая ценность пищевых продуктов
(на 100 граммов продукта)

Продукты	Белки	Жиры	Углеводы	Энергическая ценность, ккал
	в граммах			
Хлеб и хлебобулочные изделия:				
хлеб ржаной	6,5	1,0	40,1	190
хлеб пшеничный	7,6	0,9	49,7	225
батоны простые	7,9	1,0	51,9	236
Сдоба	7,6	5,0	56,4	288
бублики с маком	7,8	5,6	60,5	310
сухари сливочные	8,5	10,6	71,3	397
Макаронные изделия	10,4	0,9	75,2	332
Крупа:				
Манная	11,3	0,7	73,3	326
Рисовая	7,0	0,6	77,3	323
гречневая	12,6	2,6	68,0	329
перловая	9,3	1,1	73,7	324
«Геркулес»	13,1	6,2	65,7	355
Сахар-песок	0	0	99,8	374
Конфеты и кондитерские изделия:				
карамель	0,1	0,1	92,1	348
шоколад молочный	6,9	35,7	52,4	547
Печенье	7,5	11,8	74,4	417
Халва	12,7	29,9	50,6	510
Вафли	3,2	2,8	80,1	342
Мясо:				
говядина	18,9	12,4	–	187
свинина	11,4	49,3	–	489
крольчатина	20,7	12,9	–	199
Птица:				
Куры	18,2	18,4	0,7	241
Гуси	15,2	39,0	–	412
индейки	19,5	22,0	–	276
Яйцо (47 г. – 1 шт.)	12,7	11,5	0,7	157
Рыба:	15,1	0,9	–	69
навага	17,6	5,2	–	117
окунь	16,5	11,9	–	173
сом	17,5	0,6	–	75

Продукты	Белки	Жиры	Углеводы	Энергическая ценность, ккал
	в граммах			
треска				
Молоко и молочные продукты:				
молоко пастеризованное	2,8	3,2	4,7	58
молоко стерилизованное	2,9	3,5	4,7	61
сливки 10%	3,0	10,0	4,0	118
сметана 20%	2,8	20,0	3,2	206
творог	14,0	18,0	1,3	226
сырок творожный	9,1	23,0	1,5	315
кефир	2,8	3,2	4,1	59
молоко сгущенное				
с сахаром	7,2	8,5	12,5	315
масло сливочное	1,3	72,5	0,9	661
пломбир	3,2	15,0	5,8	226
мороженое сливочное	3,3	10,0	5,8	178
брынза	14,6	25,5	–	298
Овощи:				
кабачки		0,3	5,7	24
капуста белокочанная	0,6	–	5,4	27
лук репчатый	1,8	–	9,5	28
морковь	1,7	0,1	7,0	43
огурцы	1,3	–	3,0	33
перец зелёный	0,8	–	4,7	15
петрушка	1,3	–	8,1	23
редис	3,7	–	4,1	45
свекла	1,2	–	4,1	20
томаты	1,7	–	10,8	48
баклажан	0,6	–	4,2	19
	0,6	0,1	5,5	24
Картофель	2,0	0,1	19,7	83
Укроп	2,5	0,5	4,5	32
Чеснок	6,5	–	21,2	106
Арбуз	0,7	–	9,2	38
Тыква	1,0	–	6,5	29
Фрукты:				
Абрикос	0,9	–	10,5	46
Бананы	1,5	–	22,4	91
Гранат	0,9	–	11,8	52
Груша	0,4	–	10,7	42
Персики	0,9	–	10,4	44
Яблоки	0,4	–	11,3	46
апельсин	0,9	–	8,4	38
Лимон	0,9	–	3,6	31

Продукты	Белки	Жиры	Углеводы	Энергическая ценность, ккал
	в граммах			
Ягоды:	0,4	—	17,5	69
земляника	1,8	—	8,1	41
Малина	0,8	—	9,0	41
облепиха	0,9	—	5,5	30
смородина	1,0	—	8,0	40

Таблица 4

Произведения растворимости солей и гидроксидов

Соединение	ПР	рПР
Ag ₃ AsO ₄	$1,0 \cdot 10^{-22}$	22,00
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
Ag ₂ CO ₃	$8,2 \cdot 10^{-12}$	11,09
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	9,75
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,95
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08
AgIO ₃	$3,1 \cdot 10^{-8}$	7,52
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	19,89
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	49,20
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	8,29
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,93
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	38,22
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	8,32
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	10,40
CaSO ₄	$2,4 \cdot 10^{-5}$	4,62
Cd(OH) ₂	$5,9 \cdot 10^{-15}$	14,23
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	26,10
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	19,66
Fe(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-15}$	15,00
Fe(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-38}$	37,50
HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,80
PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$	5,04
PbCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-13}$	13,0
Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$	42,10
PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,49
ZnCO ₃	$1,5 \cdot 10^{-11}$	10,84
ZnC ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-8}$	7,70
ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$	23,80

Константы диссоциации (K_d) слабых электролитов

Название	Формула	K_d	pK_d
Кислоты			
Азотистая	HNO_2	$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16
Борная (орто):			
K_1	H_3BO_3	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
K_2		$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
K_3		$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Борная (тетра):			
K_1	$H_2B_4O_7$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
K_2		$2,0 \cdot 10^{-8}$	7,70
Бромноватая	$HBrO_3$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Бромноватистая	$HbriO$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	8,66
Гидросернистая (дитионистая) K_1	$H_2S_2O_4$	$5,0 \cdot 10^{-1}$	0,30
K_2		$3,2 \cdot 10^{-3}$	2,50
Дихромовая K_2	$H_2Cr_2O_7$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	1,64
Иодноватая	HIO_3	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77
Иодноватистая	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Марганцовистая K_1	H_2MnO_4	10^{-1}	1
K_2		$7,1 \cdot 10^{-1}$	10,15
Муравьиная	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковистая	H_3AsO_3	$5,9 \cdot 10^{-10}$	9,23
Пероксид водорода	H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Роданистоводородная	$HSCN$	10	-1
Серная K_2	H_2SO_4	$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сернистая K_2	H_2SO_3	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная K_1	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
K_2		$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Синильная	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Тиосерная K_1	$H_2S_2O_3$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,60
K_2		$1,9 \cdot 10^{-2}$	1,72
Трихлоруксусная	CCl_3COOH	$2,1 \cdot 10^{-1}$	0,70
Угольная K_1	$CO_2(aq)+H_2O$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
K_2		$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Название	Формула	K_d	pK_d
Фосфористая K_1	H_3PO_3	$3,1 \cdot 10^{-2}$	1,51
K_2		$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,79
Фосфорная (орто) K_1	H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
K_3		$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,0
Фосфористоводородная	HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Хлористая	$HClO_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97

Название	Формула	K_d	pK_d
Хлорноватистая	HClO	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Хлорноуксусная	CH ₂ ClCOOH	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
Хромовая К1	P ₂ CrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,80
К2		$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
Циановая	HOCN	$2,7 \cdot 10^{-4}$	3,57
Щавелевая К1	H ₂ C ₂ O ₄	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
Основания			
Аммиака раствор	NH ₃ + H ₂ O	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Бария гидроксид К ₂	Ba(OH) ₂	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Кальция гидроксид К ₂	Ca(OH) ₂	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Свинца гидроксид (II) К ₁	Pb(OH) ₂	$9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
К ₂		$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Марганца гидроксид (II)	Mn(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
Никеля гидроксид	Ni(OH) ₂	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,60
Цинка гидроксид	Zn(OH) ₂	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40
Железа гидроксид (III)	Fe(OH) ₃	$1,82 \cdot 10^{-10}$	10,74
Меди гидроксид	Cu(OH) ₂	$3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47

Таблица 6

Криоскопические (К) и эбуллиоскопические (Е) постоянные

Растворитель	Температура кристаллизации, °C	К	Температура кипения, °C	Е
Ацетон	- 94,6	2,4	56,0	1,48
Анилин	-6	5,87	184,4	3,69
Бензол	5,5	5,10	80,2	2,57
Вода	0	1,86	100	0,52
Камфора	6,09	40,0	204	6,09
Нитробензол	5,27	6,90	210,9	5,27
Уксусная кислота	16,7	3,90	118,4	3,1
Фенол	3,6	7,3	182,1	3,6
Хлороформ	3,88	4,9	61,2	3,88
Четыреххлористый углерод	4,3	2,98	76,7	5,3

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Уравнение диссоциации комплексного иона	Константа нестойкости
$[\text{Ag}(\text{CN})_2] = \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$5,89 \cdot 10^{-8}$
$[\text{AgBr}_2]^- = \text{Ag}^+ + 2\text{Br}^-$	$7,8 \cdot 10^{-8}$
$[\text{AgCl}_2]^- = \text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^-$	$1,78 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-18}$
$[\text{AlF}_6] = \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$	$5,01 \cdot 10^{-18}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^- = \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$7,66 \cdot 10^{-18}$
$[\text{CdI}_4]^{2-} = \text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^-$	$7,94 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,75 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-} = \text{Co}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$5,50 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} = \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$4,07 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^+ = \text{Cu}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$9,33 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-} = \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$6,03 \cdot 10^{-16}$
$[\text{HgI}_4]^{2-} = \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$1,38 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} = \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,29 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} = \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} = \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$9,77 \cdot 10^{-9}$
$[\text{PbBr}_4]^{2-} = \text{Pb}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$[\text{PbI}_4]^{2-} = \text{Pb}^{2+} + 4\text{I}^-$	$2,22 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$3,46 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} = \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Zn}(\text{CNS})_4]^{2-} = \text{Zn}^{2+} + 4\text{CNS}^-$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} = \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$7,08 \cdot 10^{-16}$

Таблица 8

Растворимость солей и оснований в воде

	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺
OH ⁻		P	P	P	P	P	M	H	M	H	H	H	H	H	H	H	H	—	—	H	H	H
F	P	M	P	P	P	M	H	H	H	M	H	H	H	P	P	P	P	P	—	H	P	P
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	M	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	M	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	P	?	P	P	P	P	H	H	H	M	P
S ²⁻	P	P	P	P	P	—	—	—	H	—	—	H	—	H	H	H	H	H	H	H	H	H
HS	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	H	?	?	?	?	?	?	?
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	M	H	?	—	H	?	H	H	?	M	H	H	H	?	?
HSO ₃ ⁻	P	?	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	H	M	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	M	—	H	P	P
HSO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	?	?	?	—	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	H	?	?
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P
NO ₂ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	P	M	?	?	M	?	?	?	?
PO ₄ ³⁻	P	H	P	P	—	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
HPO ₄ ²⁻	P	?	P	P	P	H	H	M	H	?	?	H	?	?	?	H	?	?	?	M	H	?
H ₂ PO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	?	?	P	P	P	?	—	?	?
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	H	H	?	?	H	?	H	H	H	H	H	?	H	?	H
HCO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	?	?	?	?	?	?	P	?	?
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	—	P	P	P	P	P	P	P	—	P
SiO ₃ ²⁻	H	H	P	P	?	H	H	H	H	?	?	H	?	?	?	H	H	?	?	H	?	?

P – растворяется (> 1 г на 100 г H₂O)M – мало растворяется (от 0,1 до 1 г на 100 г H₂O)

H – не растворяется

— – в водной среде разлагается

? – нет достоверных сведений о существовании соединений

Таблица 9

Стандартные электродные потенциалы (ΔE^0) некоторых металлов

Электрод	E^0 , В	Электрод	E^0 , В
Li^+/Li	- 3,045	Cd^{2+}/Cd	-0,403
Rb^+/Rb	- 2,925	Co^{2+}/Co	-0,277
K^+/K	-2,924	Ni^{2+}/Ni	-0,25
Cs^+/Cs	-2,923	Sn^{2+}/Sn	-0,136
Ba^{2+}/Ba	-2,90	Pb^{2+}/Pb	-0,127
Ca^{2+}/Ca	-2,87	Fe^{3+}/Fe	-0,037
Na^+/Na	-2,714	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	-0,000
Mg^{2+}/Mg	-2,37	Sb^{3+}/Sb	+0,20
Al^{3+}/Al	-1,70	Bi^{3+}/Bi	+0,215
Ti^{2+}/Ti	-1,603	Cu^{2+}/Cu	+0,34
Zr^{4+}/Zr	-1,58	Cu^+/Cu	+0,52
Mn^{2+}/Mn	-1,18	$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$	+0,79
V^{2+}/V	-1,18	Ag^+/Ag	+0,80
Cr^{2+}/Cr	- 0,913	Hg^{2+}/Hg	+0,85
Zn^{2+}/Zn	- 0,763	Pt^{2+}/Pt	+1,19
Cr^{3+}/Cr	- 0,74	Au^{3+}/Au	+1,50
Fe^{2+}/Fe	- 0,44	Au^+/Au	+1,70

Таблица 10

Полуреакции и стандартные окислительные потенциалы восстановления окислителей в водных растворах по отношению к водородному электроду (при $t = 25^\circ\text{C}$)

Уравнение реакции	φ°
<u>АЗОТ</u>	
$\text{HNO}_2 + \text{e} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
$2\text{HNO}_2 + 6\text{e} + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{NO}_3^- + 2\text{e} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{NO}_3^- + \text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,81
$\text{NO}_3^- + 3\text{e} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{NO}_3^- + 8\text{e} + 10\text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
$\text{NO}_3^- + 8\text{e} + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 + 9\text{OH}^-$	-0,12
$\text{N}_2 + 6\text{e} + 8\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{NH}_4^+$	+0,28
<u>АЛЮМИНИЙ</u>	
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Al}$	-1,67
$\text{AlO}_2^- + 3\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
<u>БАРИЙ</u>	
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ba}$	-2,90
<u>БЕРИЛЛИЙ</u>	
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Be}$	-1,70
<u>БОР</u>	
$\text{HBO}_3 + 3\text{e} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,74
<u>БРОМ</u>	
$\text{Br}_2 + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	+1,087
$\text{HBrO} + 2\text{e} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,35
$\text{BrO}^- + 2\text{e} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,76
$2\text{BrO}_3^- + 10\text{e} + 12\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	-1,52
$\text{BrO}_3^- + 6\text{e} + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,44
$\text{BrO}_3^- + 6\text{e} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,60
<u>ВАНАДИЙ</u>	
$\text{V}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{V}$	-1,5
$\text{V}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{V}^{2+}$	-0,2
$\text{VO}^{2+} + \text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,314
$\text{VO}_2^+ + \text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-1,0
$\text{VO}_2^+ + 2\text{e} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{V}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,657
$\text{VO}_2^+ + 3\text{e} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{V}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,37
<u>ВИСМУТ</u>	
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Bi}$	+0,215
$\text{NaBiO}_3 + 2\text{e} + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{Na}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,8

Продолжение табл. 10

<u>ВОДОРОД</u> $2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$ $\text{H}_2 + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}^-$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	0,00 -2,33 -0,828
<u>ВОЛЬФРАМ</u> $\text{WO}_2 + 4\text{e} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{W} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{WO}_3 + 6\text{e} + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{WO}_4^{2-} + 6\text{e} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{W} + 8\text{OH}^-$	-0,05 -0,09 -1,1
<u>ГЕРМАНИЙ</u> $\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{e} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,13
<u>ЖЕЛЕЗО</u> $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Fe}$ $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-} + \text{e} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ $[\text{FeF}_6]^{3-} + \text{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 6\text{F}^-$ $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,44 +0,771 +0,36 +0,40 -0,56
<u>ЗОЛОТО</u> $\text{Au}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Au}^{2+}$ $[\text{AuCl}_4]^- + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$ $\text{Au}^{3+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Au}^+$ $\text{Au}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Au}$ $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{e} \leftrightarrow \text{Au} + 2\text{CN}^-$	+1,42 +1,00 +1,29 +1,68 -0,6
<u>ИОД</u> $\text{I}_2 + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{I}^-$ $[\text{I}_3]^- + 2\text{e} \leftrightarrow 3\text{I}^-$ $2\text{HIO} + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{IO}^- + 2\text{e} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{I}^- + 2\text{OH}^-$ $2\text{IO}_3^- + 10\text{e} + 12\text{H}^+ \leftrightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{IO}_3^- + 6\text{e} + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{IO}_3^- + 6\text{e} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{I}^- + 6\text{OH}^-$ $\text{H}_5\text{IO}_6 + 2\text{e} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+534 +0,535 +1,45 +0,49 +1,19 +1,085 +0,26 +1,60
<u>КАЛИЙ</u> $\text{K}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{K}$	-2,92
<u>КАЛЬЦИЙ</u> $\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ca}$	-2,87
<u>КИСЛОРОД</u> $\text{O}_2 + 4\text{e} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 + 4\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{OH}^-$ $\text{O}_3 + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_3 + 2\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ $\text{O}_2 + 2\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+1,23 +0,401 +2,07 +1,24 -0,076 +1,77 +0,682

Продолжение табл. 10

<u>КОБАЛЬТ</u> $\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Co}$ $\text{Co}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ $\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e} \leftrightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{e} \leftrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e} \leftrightarrow [\text{Co}(\text{CN})_6]^{2-}$	-0,277 +1,842 +0,2 +0,1 -0,83
<u>КРЕМНИЙ</u> $\text{Si} + 4\text{e} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{SiH}_4$ $\text{Si} + 4\text{e} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SiH}_4 + 4\text{OH}^-$ $\text{SiO}_2 + 4\text{e} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SiO}_3^{2-} + 4\text{e} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Si} + 6\text{OH}^-$ $[\text{SiF}_6]^{2-} + 4\text{e} \leftrightarrow \text{Si} + 6\text{F}^-$	+0,04 -0,79 -0,6 -1,73 -1,17
<u>ЛИТИЙ</u> $\text{Li}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Li}$	-3,02
<u>МАГНИЙ</u> $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Mg}$	-2,34
<u>МАРГАНЕЦ</u> $\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Mn}$ $\text{MnO}_2 + 2\text{e} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + 5\text{e} + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + 3\text{e} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + 2\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ $\text{MnO}_4^- + 3\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	-1,05 +1,28 +1,62 +1,67 +0,58 +0,57
<u>МЕДЬ</u> $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}$ $\text{Cu}^{2+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Cu}^+$ $\text{Cu}^{2+} + \text{e} + \text{I}^- \leftrightarrow \text{CuI}$ $\text{Cu}^{2+} + \text{e} + 2\text{CN}^- \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	+0,345 +0,167 +0,88 +1,12
<u>МЫШЬЯК</u> $\text{AsO}_2^- + 3\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{As} + 4\text{OH}^-$ $\text{HAsO}_2 + 3\text{e} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$ $\text{As} + 3\text{e} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{AsH}_3$	-0,68 +0,247 +0,559 -0,71 -0,54
<u>НАТРИЙ</u> $\text{Na}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Na}$	-2,712

Продолжение табл. 10

<u>НИКЕЛЬ</u> $\text{Ni}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ni}$ $\text{Ni}(\text{OH})_3 + e \leftrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ $\text{Ni}(\text{OH})_3 + e + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{3-} + e \leftrightarrow [\text{Ni}(\text{CN})_6]^{2-}$	-0,25 +0,49 +1,75 +0,82
<u>ОЛОВО</u> $\text{Sn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Sn}$ $\text{Sn}^{4+} + 2e \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$ $\text{Sn}^{4+} + 4e \leftrightarrow \text{Sn}$ $\text{HSnO}_2^- + 2e + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn} + 3\text{OH}^-$ $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + 2e \leftrightarrow \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,136 +0,15 +0,01 -0,79 -0,96
<u>ОСМИЙ</u> $\text{OsO}_4 + 8e + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,83
<u>ПЛАТИНА</u> $[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2e \leftrightarrow \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$ $[\text{PtCl}_6]^{2-} + 2e \leftrightarrow [\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+0,73 +0,72
<u>РТУТЬ</u> $\text{Hg}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Hg}$ $\text{Hg}_2^{2+} + 2e \leftrightarrow 2\text{Hg}$ $2\text{Hg}_2^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+}$ $2\text{HgCl}_2 + 2e \leftrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,854 +0,799 +0,910 +0,62 +0,268
<u>СВИНЕЦ</u> $\text{Pb}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Pb}$ $\text{Pb}^{4+} + 2e \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}$ $\text{Pb}^{4+} + 4e \leftrightarrow \text{Pb}$ $\text{PbO}_2 + 2e + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,126 +1,69 +0,78 +1,456
<u>СЕРА</u> $\text{S} + 2e \leftrightarrow \text{S}^{2-}$ $\text{S} + 2e + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}$ $[\text{S}_2]^{2-} + 2e + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{S}^{2-}$ $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \leftrightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $\text{SO}_3^{2-} + 6e + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{S}^{2-} + 6\text{OH}^-$ $\text{SO}_4^{2-} + 2e + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + 2e + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$ $\text{SO}_4^{2-} + 6e + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \leftrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$ $(\text{SCN})_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{SCN}^-$ $\text{SO}_4^{2-} + 8e + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + 8e + 10\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,508 +0,141 -0,51 +0,15 -0,61 _0,20 -0,90 +0,37 +2,05 +0,77 -0,149 -0,311
<u>СЕЛЕН</u> $\text{Se} + 2e \leftrightarrow \text{Se}^{2-}$	-0,78

Продолжение табл. 10

$\text{Se} + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{Se}$ $\text{SeO}_4^{2-} + 2\text{e} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,36 +0,03
<u>СЕРЕБРО</u> $\text{Ag}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag}$ $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{e} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$ $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag} + 2\text{CN}^-$ $\text{AgCl} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$ $\text{AgBr} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$ $\text{AgI} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	+0,799 +0,344 -0,71 -0,29 +0,222 +0,073 -0,151
<u>СУРЬМА</u> $\text{Sb} + 3\text{e} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{SbH}_3$ $\text{SbO}^- + 3\text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SbO}_3^- + 2\text{e} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SbO}_2^- + 2\text{OH}^-$	-0,51 +0,212 -0,59
<u>ТАЛЛИЙ</u> $\text{Tl}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Tl}$ $\text{Tl}^{3+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Tl}^+$ $\text{Tl}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Tl}$	-0,336 +1,25 +0,72
<u>ТЕЛЛУР</u> $\text{Te} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Te}^{2-}$ $\text{Te} + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{Te}$ $\text{TeO}_4^{2-} + 2\text{e} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{TeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,92 -0,69 +0,4
<u>ТИТАН</u> $\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ti}$ $\text{Ti}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ti}^{2+}$ $\text{TiO}_2 + 4\text{e} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{TiF}_6]^{2-} + 4\text{e} \leftrightarrow \text{Ti} + 6\text{F}^-$	-1,75 -0,37 -0,85 -1,24
<u>УГЛЕРОД</u> $\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\text{HCHO} + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{HCOOH} + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_2 + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{HCOOH}$ $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{CO}_2 + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{HOOC-COOH}$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	+0,18 +0,24 -0,01 -0,14 +0,31 -0,49 +0,699
<u>ФТОР</u> $\text{F}_2 + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{F}^-$	+2,85

Продолжение табл. 10

$\text{F}_2 + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{HF}$ $\text{OF}_2 + 4\text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	+3,03 +2,1
<u>ХЛОР</u> $\text{Cl}_2 + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$ $\text{ClO}_3^- + 6\text{e} + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_3^- + 6\text{e} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$ $\text{HOCl} + 2\text{e} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}^- + 2\text{e} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$ $\text{ClO}_2 + 5\text{e} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_4^- + 8\text{e} + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_4^- + 8\text{e} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$ $2\text{ClO}_3^- + 10\text{e} + 12\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{HOCl} + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,358 +1,45 +0,62 +1,50 +0,94 +1,50 +1,34 +0,51 +1,47 +1,63
<u>ХРОМ</u> $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cr}$ $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Cr}$ $\text{Cr}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$ $\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{e} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e} + 14\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	-0,8 -0,71 -0,41 -0,12 +1,36
<u>ЦЕРИЙ</u> $\text{Ce}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Ce}$ $\text{Ce}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ce}^{2+}$	+2,483 +1,44
<u>ЦИНК</u> $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Zn}$ $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Zn} + 4\text{CN}^-$ $\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-0,762 -1,26 -1,216
<u>ЦИРКОНИЙ</u> $\text{ZrO}_2 + 4\text{e} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,43

Особенности взаимодействия кислот с металлами

Кислота	Концентрация	Металлы (в порядке уменьшения активности)				
		K, Ba, Ca, Na, Mg	Al, Fe, Cr	Zn, Sn	Cu	Hg, Ag
Соляная	Разбавленная	Соль + H ₂	Соль + H ₂	Соль + H ₂	–	–
	Концентрированная	Соль + H ₂	Соль + H ₂	Соль + H ₂ ,	–	–
Серная	Разбавленная	Соль + H ₂	Соль + H ₂	Соль + H ₂	Соль + SO ₂ + H ₂ O	Соль + SO ₂ + H ₂ O
	Концентрированная	Соль + H ₂ S + H ₂ O	Металл пассивирует	Соль + SO ₂ + H ₂ O	Соль + SO ₂ + H ₂ O	Соль + SO ₂ + H ₂ O
Азотная	Разбавленная	Соль + HN ₃ + H ₂ O	Соль + NO + H ₂ O	Соль + NO + H ₂ O	Соль + NO + H ₂ O	Соль + NO + H ₂ O
	Концентрированная	Соль + N ₂ O + H ₂ O	Металл пассивирует	Соль + NO ₂ + H ₂ O	Соль + NO ₂ + H ₂ O	Соль + NO ₂ + H ₂ O
Орто-фосфорная	Разбавленная	Соль + H ₂ ,	Соль + H ₂ O	Соль + H ₂	–	–

Основные молекулярные массы оксидов, кислот, солей и оснований

	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺
O ²⁻	18	—	94	62	232	153	56	40	81	80	223	217	72	160	102
OH ⁻	18	35	56	40	125	171	74	58	99	98	241	235	90	107	78
Cl ⁻	36,5	53,5	74,5	58,5	143,5	208	111	95	136	135	278	272	127	162,5	133,5
Br ⁻	81	98	119	103	188	297	200	184	225	224	367	361	216	296	267
I ⁻	128	145	166	150	235	391	294	278	319	318	461	455	310	437	408
S ²⁻	34	68	110	78	248	169	72	56	97	96	239	233	88	208	150
NO ₃ ⁻	63	80	101	85	170	261	164	148	189	188	331	325	180	242	213
SO ₃ ²⁻	82	116	158	126	296	217	120	104	145	144	287	281	136	352	294
SO ₄ ²⁻	98	132	174	142	312	233	136	120	161	160	303	297	152	400	342
CO ₃ ²⁻	62	96	138	106	276	197	100	84	125	124	267	261	116	292	234
SiO ₃ ²⁻	78	112	154	122	292	213	116	100	141	140	283	277	132	340	282
PO ₄ ³⁻	98	149	212	164	419	601	310	262	385	382	811	793	358	151	122
CH ₃ COO ⁻	60	77	98	82	167	255	158	142	183	182	325	319	174	233	204

Латинский алфавит

Шрифт ПЭВМ		Название	Шрифт ПЭВМ		Название
прямой	курсив		прямой	курсив	
A a	<i>A a</i>	а	N n	<i>N n</i>	эн
B b	<i>B b</i>	бе	O o	<i>O o</i>	о
C c	<i>C c</i>	це	P p	<i>P p</i>	пэ
D d	<i>D d</i>	де	Q q	<i>Q q</i>	ку
E e	<i>E e</i>	е	R r	<i>R r</i>	эр
F f	<i>F f</i>	эф	S s	<i>S s</i>	эс
G g	<i>G g</i>	ге	T t	<i>T t</i>	тэ
H h	<i>H h</i>	аш	U u	<i>U u</i>	у
I i	<i>I i</i>	и	V v	<i>V v</i>	ве
J j	<i>J j</i>	йот	W w	<i>W w</i>	дубль-ве
K k	<i>K k</i>	ка	X x	<i>X x</i>	икс
L l	<i>L l</i>	эль	Y y	<i>Y y</i>	игрек
M m	<i>M m</i>	эм	Z z	<i>Z z</i>	зет

Греческий алфавит

Шрифт ПЭВМ	Название	Произношение	Латинская транскрипция
Αα	альфа	а	a
Ββ	бета	б	b
Γγ	гамма	г	g
Δδ	дельта	д	d
Εε	эпсилон	э	e
Ζζ	дзэта	дэ	z
Ηη	эта	э	ē
Θθϑ	тхэта	тх	th
Ιι	йота	и	i
Κκ	каппа	к	c
Λλ	ламбда	л	l
Μμ	мю	м	m
Νν	ню	н	n
Ξξ	кси	кс	x
Οο	омикрон	о	o
Ππ	пи	п	p
Ρρ	ро	р	r
Σσς	сигма	с	s
Ττ	тау	т	t
Υυ	ипсилон	ю	y
Φφφ	фи	ф	ph
Χχ	хи	х	ch
Ψψ	пси	пс	ps
Ωω	омега	о	ō

ДЕСЯТИЧНЫЕ ЛОГАРИФМЫ

Десятичным логарифмом называется показатель степени, в которую нужно возвести основание, то есть число 10, чтобы получить данное число. Например, $\lg 1000 = 3$, так как $10^3 = 1000$; $\lg 5 = 0,6990$, так как $10^{0,6990} = 5$ и т.д.

Свойства десятичных логарифмов

1. Логарифм целого числа, изображаемого единицей с последующими нулями, есть целое положительное число, содержащее столько единиц, сколько нулей в изображении числа:

$$\lg 100000 = \lg 10^5 = 5.$$

2. Логарифм десятичной дроби, изображаемой единицей с предшествующими нулями, есть целое отрицательное число, содержащее столько отрицательных единиц, сколько нулей в изображении дроби, считая в том числе и 0 целых:

$$\lg 0,00001 = \lg 10^{-5} = -5.$$

3. Логарифм 1 есть 0:

$$\lg 1 = 0$$

4. Логарифм целого или смешанного числа (623 – целое, $623,57$ – смешанное) состоит из характеристики, которую можно найти по виду числа и мантиссы.

Характеристика целого числа или смешанного числа содержит столько положительных единиц, сколько цифр в целой части числа без одной:

$$\lg 623 = 2,7938$$

Мантиссы находят по таблице логарифмов.

Характеристика логарифма десятичной дроби меньше единицы, содержит столько отрицательных единиц, сколько нулей в данной десятичной дроби перед первой значащей цифрой, считая и ноль целых, мантисса же такого логарифма положительна:

$$\lg 0,0008 = 4,9031 = -5,1.$$

Мантисса логарифма десятичного числа не изменяется от перенесения в числе запятой, потому что перенесение запятой равносильно умножению или делению на 10, 100 и т.д.

Таким образом, логарифмы чисел $0,00423$, $0,0423$, $0,423$, 423 будут отличаться только характеристиками, но не мантиссами (при условии, что все мантиссы положительны).

ЛОГАРИФМЫ

Числа	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3101	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	13	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13

Продолжение табл.

Числа	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5088	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	6	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	4	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6100	6170	6180	6191	3201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7

Продолжение табл.

Числа	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	9704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	4	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5

Продолжение табл.

Числа	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9394	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

АНТИЛОГАРИФМЫ

Логарифмы	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	3
10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	3
11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	2	2	2	2	3
12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	2	2	2	2	3
13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	2	2	2	3	3
14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2	3	3
15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	2	2	2	3	3
16	1445	1449	1453	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2	3	3
17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2	3	3
18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2	3	3
19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	2	2	3	3	3
20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	2	2	3	3	3
21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	2	2	2	3	3	3
22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	2	2	2	3	3	3

Продолжение табл.

Логарифмы	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	2	2	2	3	3	4
24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	2	2	2	3	3	4
25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	2	2	2	3	3	4
26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1958	0	1	1	2	2	3	3	3	4
27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	2	2	3	3	3	4
28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	2	2	3	3	4	4
29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	2	2	3	3	4	4
30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	2	2	3	3	4	4
31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	2	2	3	3	4	4
32	2089	2097	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	2	2	3	3	4	4
33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	2	2	3	3	4	4
34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	2	2	3	3	4	4	5
35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4	4	5
36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	2	2	3	3	4	4	5
37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4	4	5
38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4	4	5
39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4	5	5
40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	2	2	3	4	4	5	5
41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	6
42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4	5	6
43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2749	1	1	2	3	3	4	4	5	6
44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	3	3	4	4	5	6

Продолжение табл.

Логарифмы	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	3	3	4	5	5	6
46	2884	2891	2897	3904	2911	2917	2924	2931	2983	2944	1	1	2	3	3	4	5	5	6
47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	5	5	6
48	3020	3027	3934	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	3	4	4	5	6	6
49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	3	4	4	5	6	6
50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
59	3890	3899	3908	3917	3026	3036	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
61	4974	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	8	10
67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	6	7	9	10

Продолжение табл.

Логарифмы	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5007	1	2	3	5	6	7	8	9	10
70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11
71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11
72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11
73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11
74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12
75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12
76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12
77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	3012	1	3	4	5	7	8	10	11	12
78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13
79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13
80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13
81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	14
85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	14
88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
89	7762	7782	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16

Продолжение табл.

Логарифмы	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	7260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
92	8318	8387	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	15	18	20

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА



Д.И. Менделеев
1834–1907

СИМВОЛ
ЭЛЕМЕНТА

ПОРЯДКОВЫЙ
НОМЕР

НАЗВАНИЕ
ЭЛЕМЕНТА

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ
АТОМНАЯ МАССА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
ЭЛЕКТРОНОВ
ПО СЛОЯМ

s-элементы

p-элементы

d-элементы

f-элементы

Периоды	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																		Энергетические уровни	
	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII					
Ряды	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б				
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9									10	11	12
2	1	2	3	4	5	6	7	8	9									10	11	12
3	1	2	3	4	5	6	7	8	9									10	11	12
4	1	2	3	4	5	6	7	8	9									10	11	12
	1	2	3	4	5	6	7	8	9									10	11	12
5	1	2	3	4	5	6	7	8	9									10	11	12
	1	2	3	4	5	6	7	8	9									10	11	12
6	1	2	3	4	5	6	7	8	9									10	11	12
	1	2	3	4	5	6	7	8	9									10	11	12
7	1	2	3	4	5	6	7	8	9									10	11	12
	1	2	3	4	5	6	7	8	9									10	11	12
8	1	2	3	4	5	6	7	8	9									10	11	12
	1	2	3	4	5	6	7	8	9									10	11	12
9	1	2	3	4	5	6	7	8	9									10	11	12
	1	2	3	4	5	6	7	8	9									10	11	12
10	1	2	3	4	5	6	7	8	9									10	11	12
	1	2	3	4	5	6	7	8	9									10	11	12
Высшие окислы	R ₂ O		RO		R ₂ O ₃		RO ₂		R ₂ O ₅		RO ₃		R ₂ O ₇		RO ₄					
Летучие водородные соединения			RH ₄		RH ₃		H ₂ R		HR											

Л А Н Т А Н О И Д Ы

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
ЛАНТАН	ЦЕРИЙ	ПРАЗЕОДИЙ	НЕОДИМ	ПРОМЕТЕЙ	САМАРИЙ	ЕВРОПИЙ	ГАДОЛИНИЙ	ТЕРБИЙ	ДИСПРОЗИЙ	ГОЛЬМИЙ	ЭРБИЙ	ИТТЕРБИЙ	ЛУТЕЦИЙ	ЛОУРЕНЦИЙ
138,906	140,12	140,908	144,24	[145]	150,4	151,96	157,25	158,926	162,5	164,93	167,26	168,934	173,04	174,97

А К Т И Н О И Д Ы

89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
АКТИНИЙ	ТОРИЙ	ПРОТАКТИНИЙ	УРАН	НЕПУТНИЙ	ПЛУТОНИЙ	АМЕРИЦИЙ	КУРИЙ	БЕРКЛИЙ	КАЛИФОРНИЙ	ЭЙНШТЕЙНИЙ	ФЕРМИЙ	МЕНДЕЛЕВИЙ	НОБЕЛИЙ	ЛОУРЕНЦИЙ
[227]	232,038	[231]	238,029	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[254]	[257]	[258]	[259]	[260]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артеменко, А.И. Справочное руководство по химии / А.И. Артеменко, И.В. Тикунова, В.А. Малеванный. – М.: Высшая школа, 2002. – 367 с.
2. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2003. – 743 с.
3. Борисова, С.А. Формулы по физике, химии, математике / С.А. Борисова, Т.П. Титова. – М.: Велби, 2007. – 29 с.
4. Вольхин, В.В. Общая химия. Основной курс / В.В. Вольхин. – СПб.: Лань, 2008. – 463 с.
5. Вольхин, В.В. Общая химия. Специальный курс / В.В. Вольхин. – СПб.: Лань, 2008. – 440 с.
6. Вольхин, В.В. Общая химия. Избранные главы / В.В. Вольхин. – СПб.: Лань, 2008. – 378 с.
7. Гельфман, М.И. Химия / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. – СПб.: Лань, 2008. – 472 с.
8. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Под ред. В.А. Рабиновича и Х.М. Рубинной. – М.: Интеграл–Пресс, 2003. – 240 с.
9. Глинка, Н.Л. Общая химия / Под ред. А.И. Ермакова. М.: – Интеграл–Пресс, 2002. – 728 с.
10. Задачи и упражнения по общей химии / Б.И. Адамсон, О.Н. Гончарук, В.И. Камышова и др. / Под ред. Н.В. Коровина. – М.: Высшая школа, 2003. – 253 с.
11. Князев, Д.А. Неорганическая химия / Д.А. Князев, С.П. Смарыгин. – М.: Высшая школа, 1990. – 430 с.
12. Коровин, Н.В. Общая химия / Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2000. – 558 с.
13. Лидин, Р.А. Задачи по неорганической химии / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.И. Андреева / Под ред. Р.А. Лидина. – М.: Высшая школа, 2000. – 560 с.
14. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. / Под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высшая школа, 2003. – 559 с.
15. Павлов, Н.Н. Общая и неорганическая химия / Н.Н. Павлов. – М.: Дрофа, 2002. – 446 с.
16. Романцева, Л.М. Сборник задач и упражнений по общей химии / Л.М. Романцева, З.Л. Лещинская, В.А. Суханова. – М.: Высшая школа, 1991. – 496 с.

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ
ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

В редакции составителей

Лицензия ЛР 020427 от 25.04.1997 г.
Подписано к печати 16.05.2011 г. Формат 60×90/16.
Уч.-изд.л. – 10,5. Усл.-п.л. – 14,6.
Тираж 200 экз. Заказ 69.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии издательства ДальГАУ
675005, г. Благовещенск, ул. Политехническая, 86