



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

Е.С. Махоткина
М.В. Шубина

ОБЩАЯ ХИМИЯ
ЧАСТЬ 1

Задачник

Магнитогорск
2019

Рецензенты:

кандидат технических наук, доцент,
заведующий кафедрой технологии металлургического производства,
АНО ДПО «КЦПК «Персонал»»

В.Л. Корнилов

кандидат химических наук,
доцент кафедры химии,
ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический
университет им. Г.И. Носова»

Е.В. Тарасюк

Махоткина Е.С., Шубина М.В.

Общая химия. Часть 1 [Электронный ресурс] : задачник / Елена Станиславовна Махоткина, Марианна Вячеславовна Шубина ; ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Электрон. текстовые дан. (1,54 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2019. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

Задачник составлен в соответствии с ФГОС ВО и рабочими программами по дисциплинам «Общая и неорганическая химия» и «Химия» для обучающихся химико-технологических и технических направлений подготовки высших учебных заведений. Задачник включает семь разделов: количество вещества, строение атома, химическая термодинамика, химическая кинетика и химическое равновесие, концентрация растворов, растворы электролитов (электролитическая диссоциация и гидролиз солей), ионные равновесия в растворе. Задачник содержит теоретический материал и задачи для самостоятельного решения по каждому разделу.

Задачник предназначен для студентов высших учебных заведений, обучающихся по образовательным программам (ОП) ФГОС ВО по направлениям 27.03.01 «Стандартизация и метрология», 18.03.01 «Химическая технология», 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника», 20.03.01 «Техносферная безопасность», 22.03.02 «Металлургия», 15.03.01 «Машиностроение», 15.03.02 «Технологические машины и оборудование».

УДК 546

© Махоткина Е.С., Шубина М.В., 2019

© ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова», 2019

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ.....	5
КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА №1	6
1. МОЛЬ. ЭКВИВАЛЕНТЫ И ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ МАССЫ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ	6
1.1. Общие теоретические положения	6
1.2. Контрольные задания (1 – 20).....	11
2. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ	12
2.1. Строение атома.....	12
2.2. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева.....	14
2.3. Химическая связь и химические свойства элементов.....	15
2.4. Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов	17
2.5. Контрольные задания (21-50)	18
3. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА.....	19
3.1. Энергетика химических процессов	19
3.2. Контрольные задания (51-70)	25
3.3. Направление химических реакций.....	27
3.4. Контрольные задания (71-90)	30
4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ	32
4.1. Химическая кинетика	32
4.2. Химическое равновесие.....	38
4.3. Контрольные задания (91-110)	42
5. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ.....	44
5.1. Общие теоретические положения	44
5.2. Контрольные задания (111-130)	50
6. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	52
6.1. Электролиты. Электролитическая диссоциация.....	52
6.2. Ионно-молекулярные реакции обмена между растворами электролитов	56
6.3. Контрольные задания (131-150)	58
6.4. Гидролиз солей.....	60
6.4.1. Ионное произведение воды. Водородный показатель.....	60
6.4.2. Понятие о гидролизе. Типы гидролиза солей	61
6.5. Контрольные задания (151-170)	64
7. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ.....	65
7.1. Общие теоретические положения	65
7.2. Контрольные задания (171-190)	67
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	69
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	70
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	74

ВВЕДЕНИЕ

Активизация самостоятельности в познавательной деятельности студентов является ключевой проблемой на пути повышения эффективности и качества учебного процесса. Обычно знания, полученные в готовом виде, вызывают затруднения в их применении к решению конкретных задач. Следовательно, процесс совершенствования высшего образования невозможен без применения активных форм самостоятельной работы. Активные методы обучения позволяют использовать все уровни усвоения знаний: восприятие, осмысление, запоминание, активное воспроизведение и, наконец, преобразование. Таким образом, достигается главная цель образовательного процесса – творческо-поисковая деятельность студентов.

Для оценки творческого усвоения предмета существует важный критерий – умение решать задачи. Промежуточный контроль знаний студентов, экзаменационные билеты, домашние задания по пройденным темам всегда включают решения расчётных задач. Положительный результат, добытый путём собственных усилий, имеет огромную познавательную ценность. В учебном процессе не менее важным является механизм самоконтроля и саморегулирования, т.е. реализация принципа самообучения. Данный принцип реализуется в процессе самостоятельного изучения дополнительной литературы, необходимой для более глубокого понимания сущности явлений, рассматриваемых в условиях задач.

В предлагаемом задачнике «Общая химия. Часть 1» задачи сгруппированы по определённым разделам, приведены примеры решения основных типов задач, даны краткие теоретические основы различных химических процессов. Задачи сборника направлены на развитие логического мышления и использования эвристических методов. Типы задач обеспечивают усвоение полученных знаний на репродуктивном и продуктивном уровнях. Содержание задач позволяет показать межпредметные связи химии и многих других дисциплин.

Решение задач позволит закрепить навыки проведения простейших химических расчётов и умение пользоваться соответствующей учебной, технической и справочной литературой, а также обеспечит возможность применения полученных знаний для решения профессиональных задач.

Готовность использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений, свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности, для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире, является сущностью формируемых компетенций для обучающихся указанных выше направлений подготовки.

Рекомендации для самостоятельной работы студентов заочной формы обучения позволят правильно организовать процесс обучения и оформления домашней работы по дисциплинам «Общая и неорганическая химия» и «Химия».

РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Самостоятельная работа студентов состоит из следующих видов:

- подготовка тем теоретического курса по учебникам и учебным пособиям;
- выполнение домашних контрольных работ;
- подготовка к зачету и экзамену.

Изучение материала рекомендуется начать с ознакомления с темами курса и содержанием каждой из них. Для лучшего усвоения материала необходимо составлять конспект, содержащий основные понятия и определения, формулировки законов, основные формулы, уравнения реакций. Для проверки и закрепления материала, необходимо его изучение сопровождать выполнением упражнений и решением задач.

Студенты заочной формы обучения выполняют контрольные работы №1 и №2. В предлагаемом задачнике приведены материалы для решения контрольной работы №1, состоящей из задач, номера которых указаны в конце задачника в Приложении 2 согласно номеру варианта.

Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена в отдельной тетради; для замечаний рецензента необходимо оставлять поля; номера и условия задач переписываются в том порядке, в каком они указаны в задании.

Ответы на вопросы, не требующие вычислений, должны быть мотивированы и иллюстрированы уравнениями реакций.

Решение расчетных задач должно включать уравнения реакций, расчетные выражения (формулы) в общем виде и пояснения к ним. Справочные данные, необходимые для решения задач по всем темам, приведены в Приложении 1.

В конце работы следует указать список использованной литературы.

Работы должны быть датированы, подписаны студентом и представлены в университет на рецензирование. Если контрольная работа не зачтена, необходимо сделать исправления в конце тетради в соответствии с замечаниями рецензента.

Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не засчитывается как сданная.

К зачету по дисциплине допускаются студенты заочной формы обучения, получившие зачет по лабораторному практикуму, а также выполнившие домашнее контрольное задание и прошедшие по нему собеседование.

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА №1

1. МОЛЬ. ЭКВИВАЛЕНТЫ И ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ МАССЫ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

1.1. Общие теоретические положения

МОЛЬ (моль) - единица количества вещества.

● Моль равен количеству вещества, содержащего столько же структурных единиц, сколько содержится атомов в изотопе углерода-12 массой 0,012 кг. Для одноатомных молекул простых веществ структурной единицей является атом, для многоатомных молекул - молекула, для ионизированного вещества - ион, для потока электронов - электрон и т.д.

В 1 моль любого вещества содержится $(6,022045 \pm 0,000031) \cdot 10^{23}$ структурных единиц. Эта величина называется постоянной Авогадро N_A . При применении понятия "моль" следует указывать, какие структурные единицы имеются в виду, например, моль атомов водорода H, моль молекул водорода H₂, моль электронов и т.д. Масса одного моль вещества, выраженная в граммах, называется **мольной или молярной массой** и имеет размерность (г/моль).

ПРИМЕР 1.

Выразить в молях: а) $6,02 \cdot 10^{21}$ молекул CO₂; б) $1,2 \cdot 10^{24}$ атомов кислорода; в) $2,00 \cdot 10^{23}$ молекул воды. Чему равна мольная масса указанных веществ?

РЕШЕНИЕ.

Моль – это количество вещества, в котором содержится число структурных единиц, равное постоянной Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$. Отсюда

$$\text{а) } 6,02 \cdot 10^{21} \text{ CO}_2 \text{ соответствует } 0,01 \text{ моль, т.к. } n(\text{CO}_2) = \frac{6,02 \cdot 10^{21}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 0,01;$$

б) $1,20 \cdot 10^{24}$ атомов кислорода соответствуют 2 моль атомов кислорода, т.к.

$$n(\text{O}_2) = \frac{1,20 \cdot 10^{24}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 2,0;$$

в) $2,00 \cdot 10^{23}$ молекул воды соответствуют 0,33 моль воды, т. к.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2,00 \cdot 10^{23}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 0,33 \text{ моль.}$$

Масса 1 моль вещества выражается в кг/моль или г/моль. **Мольная масса вещества** в граммах численно равна его относительной молекулярной (атомной) массе, выраженной в атомных единицах массы (а.е.м.). Так как относительные молекулярные массы CO₂, H₂O и относительная атомная масса кислорода соответственно равны 44; 18 и 16 а.е.м., то их мольные массы равны:

а) 44 г/моль; б) 18 г/моль; в) 16 г/моль.

Эквивалентом вещества называется такое его количество, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Количество вещества эквивалентов $n_{\text{ЭК}}$ связано с количеством вещества n через фактор эквивалентности $f_{\text{ЭК}}$

$$n = n_{\text{ЭК}} \cdot f_{\text{ЭК}}$$

Фактор эквивалентности равен обратной величине от произведения количества ионов (катионов или анионов) и степени окисления ионов, либо числу передающихся электронов в ходе окислительно-восстановительных реакций. Для простого вещества фактор эквивалентности обратен валентности.

Молярная масса эквивалента $M_{\text{ЭК}}$ – произведение фактора эквивалентности на молярную массу вещества (г/моль)

$$M_{\text{ЭК}} = M \cdot f_{\text{ЭК}}$$

Закон эквивалентов: Массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ m_1 и m_2 пропорциональны их молярным массам эквивалентов $M_{\text{ЭК}}(1)$ и $M_{\text{ЭК}}(2)$ (эквивалентным объемам).

ПРИМЕР 2.

Определить фактор эквивалентности $f_{\text{ЭК}}$ и эквивалентную массу $M_{\text{ЭК}}$ азота, серы и хлора в соединениях NH_3 , H_2S и HCl .

РЕШЕНИЕ.

Так как требуется вычислить фактор эквивалентности элементов, то необходимо по химической формуле молекул определить степень окисления элементов:



Фактор эквивалентности простого вещества обратен валентности, значит, $f_{\text{ЭК}}(\text{N})=1/3$; $f_{\text{ЭК}}(\text{S})=1/2$; $f_{\text{ЭК}}(\text{Cl}) = 1$.

Молярные массы эквивалентов находятся по формуле:

$$M_{\text{ЭК}} = M \cdot f_{\text{ЭК}},$$

следовательно,

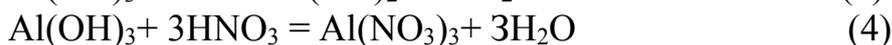
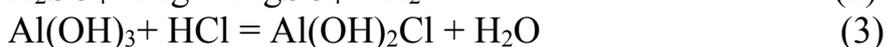
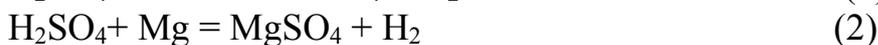
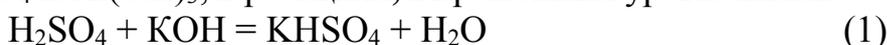
$$M_{\text{ЭК}}(\text{N}) = 14 \cdot 1/3 = 4,67 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{S}) = 32 \cdot 1/2 = 16 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Cl}) = 35,45 \cdot 1 = 35,45 \text{ г/моль}.$$

ПРИМЕР 3.

Вычислить факторы эквивалентности и молярные массы эквивалентов H_2SO_4 и $\text{Al}(\text{OH})_3$, в реакциях, выраженных уравнениями:



РЕШЕНИЕ.

В реакциях обмена фактор эквивалентности равен обратной величине от числа разорванных связей исходного вещества. Число разорванных связей соответствует заряду иона, который образует это вещество в продуктах реакции.

Так, в первой реакции из H_2SO_4 образуется анион HSO_4^- , следовательно, $f_{\text{ЭК}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$;

Во второй реакции из H_2SO_4 образуется анион SO_4^{2-} , следовательно, $f_{\text{ЭК}}(\text{H}_2\text{SO}_4)=1/2$.

В третьей реакции из $\text{Al}(\text{OH})_3$ образуется катион $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, следовательно, $f_{\text{эк}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1$.

В четвертой реакции из $\text{Al}(\text{OH})_3$ образуется катион Al^{3+} , следовательно, $f_{\text{эк}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1/3$.

Молярные массы эквивалентов составят:

в первой реакции

$$M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4);$$

$$M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot 98 = 98 \text{ г/моль};$$

во второй реакции

$$M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 98 = 49 \text{ г/моль};$$

в третьей реакции

$$M_{\text{эк}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = f_{\text{эк}}(\text{Al}(\text{OH})_3) \cdot M(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1/3 \cdot 78 = 26 \text{ г/моль};$$

в четвертой реакции

$$M_{\text{эк}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1/3 \cdot 78 = 26 \text{ г/моль}.$$

ПРИМЕР 4.

На восстановление 7,09 г оксида металла (II) требуется 2,24 дм³ водорода (н.у.). Вычислите молярную массу эквивалента оксида и молярную массу эквивалента. Чему равна молярная масса атома металла?

Нормальные условия (н.у.) по международной системе единиц СИ - давление 1,01310⁵ Па (760 мм рт.ст. = 1 атм), температура 273К или 0° С.

РЕШЕНИЕ.

Согласно закону эквивалентов, молярные массы эквивалентов (эквивалентные объемы) реагирующих друг с другом веществ $M_{\text{эк}}(1)$ и $M_{\text{эк}}(2)$ пропорциональны их массам (объемам).

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

$$\frac{m(\text{MeO})}{M_{\text{эк}}(\text{MeO})} = \frac{m(\text{H}_2)}{M_{\text{эк}}(\text{H})} \quad (2)$$

Если одно из веществ находится в газообразном состоянии, то, как правило, его количество измеряется в объемных единицах (см³; дм³; м³).

Объем, занимаемый при данных условиях, молярной массой или молярной массой эквивалента называется **молярным** или, соответственно, **эквивалентным объемом** вещества. **Молярный** объем любого газа при н.у. равен 22,4л. Отсюда эквивалентный объем водорода, молекула которого состоит из двух атомов, т.е. содержит два моль атома водорода, равен $22,4:2 = 11,2 \text{ дм}^3$.

По формуле (2) найдем число эквивалентов водорода через объемное соотношение:

$$\frac{m(\text{MeO})}{M_{\text{эк}}(\text{MeO})} = \frac{V^0(\text{H}_2)}{V_{\text{эк}}^0(\text{H})} \quad (3)$$

где $V^0(\text{H}_2)$ - объем использованного на восстановление водорода, измеренный при н.у., дм³;

$V_{\text{эк}}^0(\text{H})$ - эквивалентный объем водорода, дм³.

Из уравнения (3) находим эквивалентную массу оксида металла:

$$M_{\text{эк}}(\text{MeO}) = \frac{m(\text{MeO}) \cdot V_{\text{эк}}^0(\text{H})}{V^0(\text{H}_2)}$$

$$M_{\text{эк}}(\text{MeO}) = \frac{7,09 \cdot 11,2}{2,24} = 35,45 \text{ г/моль}$$

Согласно закону эквивалентов:

$$M_{\text{эк}}(\text{MeO}) = M_{\text{эк}}(\text{Me}) + M_{\text{эк}}(\text{O})$$

Отсюда

$$M_{\text{эк}}(\text{Me}) = M_{\text{эк}}(\text{MeO}) - M_{\text{эк}}(\text{O})$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Me}) = 35,45 - 8 = 27,45 \text{ г/моль}$$

Так как металл имеет степень окисления +2, то

$$f_{\text{эк}} = 1/2,$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Me}) = M(\text{Me}) \cdot f_{\text{эк}} \text{Me}$$

отсюда следует, что

$$M_{\text{эк}}(\text{Me}) = \frac{27,45}{0,5} = 54,9 \text{ г/моль}$$

Так как атомная масса в а.е.м. численно равна мольной массе, выраженной в г/моль, то

$$A(\text{Me}) = 54,9 \text{ а.е.м.}$$

ПРИМЕР 5.

Сколько граммов металла, молярная масса эквивалента которого 12,16 г/моль, взаимодействует с 310 см³ кислорода (н.у.)?

РЕШЕНИЕ.

Так как мольная масса O₂ (32 г/моль) при н.у. занимает объем 22,4 дм³, то эквивалентный объем кислорода (M_{экв}(O) = 8 г/моль) будет 22,4 · 8/32 = 5,6 дм³ или 5600 см³.

По закону эквивалентов

$$\frac{m(\text{Me})}{M_{\text{эк}}(\text{Me})} = \frac{V^0(\text{O}_2)}{V_{\text{эк}}^0(\text{O}_2)}$$

или

$$m(\text{Me}) = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Me}) \cdot V^0(\text{O}_2)}{V_{\text{эк}}^0(\text{O})}$$

$$m(\text{Me}) = \frac{12,6 \cdot 310}{5600} = 0,673 \text{ г.}$$

ПРИМЕР 6.

Из 3,85 г нитрата металла получено 1,60 г его гидроксида. Вычислить эквивалентную массу металла.

РЕШЕНИЕ.

При решении задачи следует иметь в виду:

а) молярная масса эквивалента гидроксида равна сумме молярных масс эквивалентов металла и гидроксильной группы;

б) молярная масса эквивалента соли равна сумме молярных масс эквивалентов металла и кислотного остатка.

Молярная масса эквивалента химического соединения равна сумме молярных масс эквивалентов составляющих его частей, таким образом

$$M_{\text{эк}}(\text{MeOH}) = M_{\text{эк}}(\text{Me}) + M_{\text{эк}}(\text{OH}^-)$$

$$M_{\text{эк}}(\text{MeNO}_3) = M_{\text{эк}}(\text{Me}) + M_{\text{эк}}(\text{NO}_3^-)$$

Согласно закону эквивалентов:

$$\frac{m(\text{MeOH})}{m(\text{MeNO}_3)} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{MeOH})}{M_{\text{эк}}(\text{MeNO}_3)}$$

или

$$\frac{m(\text{MeOH})}{m(\text{MeNO}_3)} = \frac{(M_{\text{эк}}(\text{Me}) + M_{\text{эк}}(\text{OH}^-))}{(M_{\text{эк}}(\text{Me}) + M_{\text{эк}}(\text{NO}_3^-))}$$

Для иона фактор эквивалентности обратен его заряду, следовательно,

$$M_{\text{эк}}(\text{OH}^-) = M(\text{OH}^-) = 17 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{эк}}(\text{NO}_3^-) = M(\text{NO}_3^-) = 62 \text{ г/моль},$$

тогда

$$\frac{160}{3,85} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Me}) + 17}{M_{\text{эк}}(\text{Me}) + 62}$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Me}) = 15 \text{ г/моль}.$$

ПРИМЕР 7.

В какой массе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ содержится столько эквивалентов, сколько в 312 г $\text{Al}(\text{OH})_3$?

РЕШЕНИЕ.

Для расчета числа эквивалентов вещества нужно знать молярную массу эквивалента соединения, которая находится по формуле

$$M_{\text{эк}} = M \cdot f_{\text{эк}}$$

Фактор эквивалентности для оснований обратен числу гидроксильных групп в основании, так как одна гидроксильная группа образует одну связь с катионом, следовательно:

$$M_{\text{эк}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1/3 M(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1/3 \cdot 78 = 26 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1/2 M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1/2 \cdot 74 = 37 \text{ г/моль}.$$

В 312 г $\text{Al}(\text{OH})_3$, содержится эквивалентов:

$$n_{\text{эк}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = \frac{m(\text{Al}(\text{OH})_3)}{M_{\text{эк}}(\text{Al}(\text{OH})_3)} = \frac{312}{26} = 12 \text{ моль}$$

12 моль эквивалентов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ имеют массу

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = n_{\text{эк}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 12 \cdot 37 = 444 \text{ г}.$$

ПРИМЕР 8.

Вычислить абсолютную массу одной молекулы серной кислоты (в граммах).

РЕШЕНИЕ.

Моль любого вещества содержит постоянную Авогадро N_A структурных единиц (в данном примере - молекул). Молярная масса H_2SO_4 равна 98,0 г/моль. Следовательно, масса одной молекулы

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4)/N_A = 98/6,02 \cdot 10^{23} = 1,63 \cdot 10^{-22} \text{ г}.$$

1.2. Контрольные задания (1 – 20)

1. Для растворения металла массой 16,89 г потребовалась серная кислота массой 14,7 г. Вычислить молярную массу эквивалента металла.

Ответ: 56,2 г/моль

2. Металл массой 3,006 г взаимодействует с серой массой 1,635 г. Определить молярную массу эквивалента металла.

Ответ: 29,47 г/моль.

3. При растворении в кислоте металла массой 11,9 г выделился водород объемом 2,24 л (н.у.). Чему равны фактор эквивалентности и молярная масса эквивалента металла?

Ответ; $f=1/2$; $M_{\text{эк}}(\text{Me}) = 59,5$ г/моль.

4. Определить фактор эквивалентности и молярные массы эквивалента серы в следующих веществах: H_2S ; SO_2 ; SO_3 .

5. В какой массе NaCl содержится столько же эквивалентов сколько в 900 г $\text{Fe}(\text{OH})_3$? Ответ: 585 г.

6. Определить молярную массу эквивалента металла, гидроксида которого образуют 20,75 г иодида. Ответ: 39 г/моль.

7. 2,71 г хлорида металла (III) взаимодействуют с 2 г гидроксида натрия. Определить молярную массу эквивалента соли и молярную массу атома металла.

8. Определить молярную массу эквивалента металла, если при растворении в серной кислоте 0,5 г его оксида образуется 1,5 г сульфата. Ответ: 12 г/моль.

9. Из 1,35 г оксида металла получается 3,15 г его нитрата. Вычислить молярную массу эквивалента металла.

Ответ: 32,5 г/моль.

10. Написать уравнения реакций H_3PO_4 с NaOH , при которых кроме воды образуются следующие соединения: а) дигидрофосфат натрия; б) гидрофосфат натрия; в) фосфат натрия. Вычислите фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента фосфорной кислоты в каждой реакции.

11. Вычислить эквивалентный объем водорода при н.у. Вычислить молярную массу эквивалента металла, если на восстановление оксида металла массой 1,8 г израсходован водород объемом 833 cm^3 (н.у.).

Ответ: 16,2 г/моль,

12. Выразить в молях: а) $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул NO_2 ; б) $2,60 \cdot 10^{24}$ атомов аргона; в) 10 г алюминия. Какова мольная масса указанных веществ?

13. Избытком азотной кислоты подействовали на растворы; а) гидрокарбоната кальция; б) дигидроксохлорида алюминия. Написать уравнение реакций и определить, факторы эквивалентности и молярные массы эквивалентов исходных веществ реакций.

14. На нейтрализацию 9,797 г ортофосфорной кислоты израсходовано 7,998 г NaOH . Вычислите фактор эквивалентности, молярную массу эквивалента фосфорной кислоты. На основании расчетов составьте уравнение реакции.

15. В 2,48 г оксида металла (I) содержится 1,84 г металла. Вычислить молярные массы эквивалентов металла и его оксида.

16. Вычислить при н.у. эквивалентный объем кислорода? На сжигание 3 г металла (II) требуется 1,38 дм³ кислорода (н.у.). Вычислить молярную массу эквивалента, мольную массу и относительную молярную массу атома этого металла.

17. Исходя из мольной массы аргона и азота определить абсолютную массу в граммах структурной единицы указанных веществ, дать название структурной единице.

18. При нагревании 5 г металла (II) в токе кислорода получено 5,4 г оксида. Определить фактор эквивалентности металла, молярные массы эквивалентов металла и оксида.

19. Определить молярную массу эквивалента и фактор эквивалентности азота в его оксиде, если известно, что в оксиде содержится 63% азота.

20. Определить фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента золота в хлориде золота, содержащего 64,9 % золота.

2. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

2.1. Строение атома

Состояние электрона в атоме можно представить в виде электронного облака, которое называют атомной орбиталью (АО). Размеры, форма и расположение АО в пространстве возле ядра атома определяются параметрами, которые получили названия квантовых чисел электрона. Каждый электрон в атоме имеет свой индивидуальный набор из четырех квантовых чисел.

Главное квантовое число - n - определяет энергетический уровень электрона (электронную оболочку) и размеры электронного облака, n имеет значения 1,2,3,4,... ∞ Чем больше n , тем больше энергия электрона, тем дальше находится электрон от ядра атома.

Побочное квантовое число - ℓ - характеризует энергетический подуровень электрона и форму электронного облака. Значения ℓ зависят от n и изменяются через единицу от $(n-1)$ до 0. Так, если $n = 3$ (третий электронный уровень), то ℓ имеет три значения: 2,1,0. В таком случае говорят, что третий энергетический уровень атома имеет три подуровня. Соответственно, на первом уровне - один подуровень, на втором - два, на четвертом - четыре и т.д. Энергетические подуровни имеют буквенные обозначения, если $\ell=0$ - это s-подуровень, $\ell = 1$ - p-подуровень; $\ell=2$ - d-подуровень; $\ell=3$ - f-подуровень. Энергетические подуровни имеют определенную емкость, на подуровне s может находиться не более двух электронов, на p - 6; на d -10 и f -14 электронов.

Магнитное квантовое число - m_l - определяет ориентацию электронного облака в пространстве и, как следствие этого, его магнитные свойства. Значения m зависят от ℓ и изменяются через единицу от $+\ell \dots 0 \dots -\ell$. Так, если $\ell = 3$, то m имеет значения: +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3. Графически каждое значение обо-

значается клеткой «□», или чертой «—». (Одна клетка или черта соответствует одной АО).

Спиновое квантовое число - m_s - характеризует собственный момент количества движения электрона, который представляют как вращение электрона вокруг собственной оси (вращение волчка). Спиновое квантовое число имеет, поэтому, только два значения $+1/2$ и $-1/2$. Графически спин электронов обозначается вертикальными стрелками ($\uparrow\downarrow$) разного направления.

Распределение электронов по АО происходит в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда.

Принцип Паули: в атоме не может быть электронов с одинаковым набором квантовых чисел. Электроны должны отличаться между собой хотя бы одним квантовым числом.

Правило Хунда: при последовательном заполнении электронами свободных АО электроны занимают атомные орбитали вначале по одному, имея спин $+1/2$, (значение суммарного спина электронов должно быть максимальным).

ПРИМЕР 1.

На первом энергетическом уровне может находиться два электрона. Написать электронную и электронно-графическую формулы для данного состояния.

РЕШЕНИЕ.

В электронной формуле указывается значение n ($n = 1$ для первого уровня), буквенное значение подуровня - s и число электронов на подуровне – два. Следовательно, электронная формула этого состояния $1s^2$. Электронно-графическая формула выглядит, как одна АО:



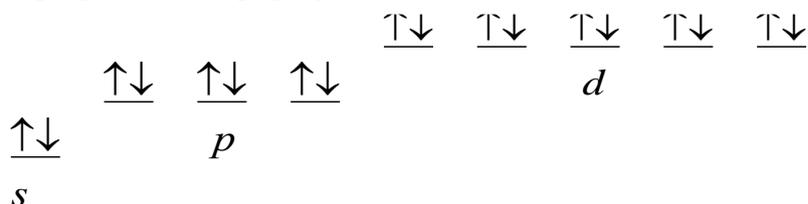
ПРИМЕР 2.

Выполнить задание из примера 1 для третьего энергетического уровня, на котором находится 18 электронов.

РЕШЕНИЕ.

На третьем уровне имеются три подуровня - s , p , d , на которых могут находиться соответственно 2, 6, 10 электронов. На одной АО располагаются по два электрона с противоположными спинами (принцип Паули). Значит, электронная формула данного энергетического состояния имеет вид: $3s^2 3p^6 3d^{10}$.

Электронно-графическая формула имеет вид



ПРИМЕР 3.

Написать электронно-графическую формулу для электронов $4d^5$.

РЕШЕНИЕ.

Для d - подуровня $\ell = 2$, поэтому m имеет пять значений $+2, +1, 0, -1, -2$. Следовательно, на этом подуровне пять АО. В соответствии с правилом Хунда электроны заполняют эти АО по одному. Электронно-графическая формула:



Суммарный спин $s = 5 \cdot (1/2) = 2,5$.

2.2. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

ПО ВЕРТИКАЛИ периодическая система разделяется на восемь групп. Каждая группа подразделяется, в свою очередь, на две подгруппы - главную (А) и побочную (В). Подгруппы А расположены под элементами II периода - от Li до Ne. Особое строение имеет восьмая группа, где подгруппу А составляют инертные газы, а подгруппу В - триады элементов - Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt. Если элемент принадлежит к ПОДГРУППЕ А, число электронов на внешнем (валентном) энергетическом уровне РАВНО НОМЕРУ ГРУППЫ. Если элемент принадлежит к подгруппе В, число электронов на внешнем уровне РАВНО ДВУМ (РЕДКО - ОДНОМУ).

При монотонном возрастании порядкового номера (ядра) в периодической системе, электроны занимают энергетические уровни и АО в следующей последовательности:

Период	Заполняемые АО
I	$1s^2$
II	$2s^2 2p^6$
III	$3s^2 3p^6$
IV	$4s^2 3d^{10} 4p^6$
V	$5s^2 4d^{10} 5p^6$
VI	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$
VII	$7s^2 5f^{14} 6d^3 \dots$

Все элементы периодической системы принадлежат к четырем электронным семействам: s, p, d и f. Принадлежность элемента к электронному семейству определяется тем, какой подуровень у него заполняется электронами. В начале любого периода располагаются два элемента, у которых заполняется подуровень s (подгруппы IA и IIA) - эти элементы относят к s-семейству. Последние шесть элементов любого периода (кроме I и VII), считая от инертного газа - это p - элементы (подгруппы IA - VIIA). Элементы d-электронного семейства составляют побочные подгруппы (IB - VIIIB) и f-семейства - это лантаноиды и актиноиды.

ПРИМЕР 4.

Написать электронную формулу элемента № 50. Для электронов внешнего уровня написать электронно-графическую формулу.

РЕШЕНИЕ.

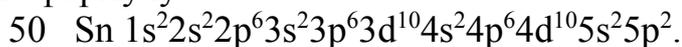
По таблице периодической системы элементов Д.И. Менделеева находим элемент № 50 - это олово. Он находится в пятом периоде, следовательно, имеет 5 электронных уровней, на которых находятся 50 электронов. Олово находится в подгруппе IVA - главной, следовательно, на внешнем уровне у олова четыре электрона.

Пользуясь последовательностью заполнения электронных уровней (п. 2.1), определяем число электронов на других уровнях атома олова:

Номер уровня: 1; 2; 3; 4; 5

Число e^- : 2; 8; 18; 18; 4

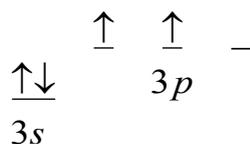
Учитывая возможное число электронов на подуровнях (примеры 1, 2), напишем электронную формулу



Электронно-графическая формула:

- на подуровне s одна АО;

- на подуровне p - три АО (см. значения квантового числа m). Учитывая правило Хунда, построим электронно-графическую формулу

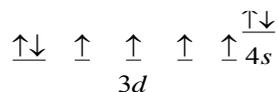


ПРИМЕР 5.

Строение внешнего и предвнешнего энергетических уровней выражается формулой ... $3d^6 4s^2$. Где в периодической системе расположен этот элемент? Какой это элемент? К какому электронному семейству он относится? Написать электронно-графическую формулу для этого состояния.

РЕШЕНИЕ.

Так как внешний энергетический уровень атома - четвертый, элемент находится в четвертом периоде. Подуровень 3d начинает заполняться электронами с третьего элемента данного периода - скандия (у предыдущих двух элементов - калия и кальция идет заполнение подуровня 4s). Отсчитывая шесть элементов (включая скандий), получим, что искомым элемент - ЖЕЛЕЗО. Электронно-графическая формула:



2.3. Химическая связь и химические свойства элементов

В наиболее общем виде образование химической связи происходит путем спаривания двух электронов, принадлежащих различным атомам. При этом возникает общая электронная пара (молекулярная орбиталь - МО), которая связывает эти атомы. Если МО имеет симметричное распределение электронной плотности, возникающая связь называется КОВАЛЕНТНОЙ НЕПОЛЯРНОЙ (молекулы H_2 , N_2 , O_2 , I_2 и т.п.).

При смещении электронной плотности к ядру одного из атомов образуется КОВАЛЕНТНАЯ ПОЛЯРНАЯ СВЯЗЬ (HCl, H₂O, CO₂ и др.). При значительном смещении электронной плотности связь называют ИОННОЙ (NaCl, KBr, CaO и др.).

• Способность атома смещать к себе электронную плотность МО оценивается величиной его электроотрицательности (ЭО)

$$\text{ЭО} = \frac{1}{2}(I + E),$$

где I - энергия ионизации атома, кДж/моль;

E - сродство атома к электрону, кДж/моль.

Чем больше разность ЭО атомов взаимодействующих элементов, тем сильнее смещение электронной плотности к атому более электроотрицательного элемента, тем выше полярность связи. С другой стороны, чем выше полярность, тем более способна данная химическая связь к электролитической диссоциации в растворах.

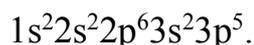
Для качественной оценки образующейся связи используют не абсолютные значения ЭО, а относительные (ОЭО). Если ЭО лития - 536 кДж/моль - принять за единицу, получают шкалу ОЭО элементов (Приложение, табл. 1).

ПРИМЕР 6.

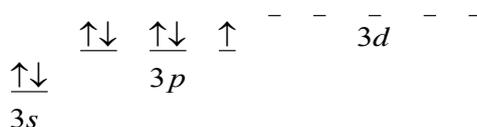
Написать электронную формулу для атома элемента N 17 в нормальном и возбужденных состояниях. Указать возможные степени окисления, написать формулы оксидов и гидроксидов для низшей и высшей степеней окисления. По значениям ОЭО рассчитать полярность связей и определить возможный тип диссоциации (кислотный или основной) этих гидроксидов в водных растворах.

РЕШЕНИЕ.

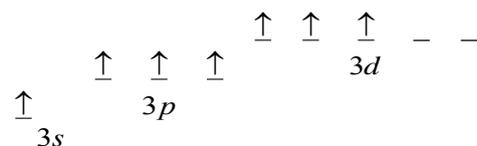
Элемент N 17 - это элемент третьего периода - хлор. Его электронная формула в нормальном состоянии:



Поглощая энергию извне, атом хлора может переходить в возбужденное состояние, при этом валентные электроны в пределах одного слоя распределяются по одному в АО (ячейках):



нормальное состояние



возбужденное состояние

Таким образом, в возбужденном состоянии атом хлора имеет семь не спаренных электронов на внешнем уровне и может иметь степени окисления:

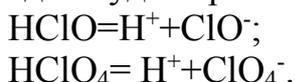
+1+2+3+4+5+6+7. Низший оксид: Cl_2O , высший - Cl_2O_7 . Их гидроксиды: HOCl , HClO_4 .

Все гидроксиды имеют одинаковый фрагмент молекулы Н-О-Э, в данном случае $\text{H}^{-1}\text{O}^{-2}\text{Cl}$.

Используя значение ОЭО (см. Приложение, табл.1), рассчитаем условия полярности связей 1 и 2:

$$\begin{aligned}\Delta\text{ОЭО}(1) &= \text{ОЭО}(\text{O}) - \text{ОЭО}(\text{H}) = 3,5 - 2,1 = 1,4; \\ \Delta\text{ОЭО}(2) &= \text{ОЭО}(\text{O}) - \text{ОЭО}(\text{Cl}) = 3,5 - 3,0 = 0,5.\end{aligned}$$

Связь 1 более полярна ($\Delta\text{ОЭО}(1) > \Delta\text{ОЭО}(2)$), следовательно, она с большей вероятностью будет разрываться в водных растворах и диссоциация гидроксидов будет происходить следующим образом:



Это кислоты.

Помимо значений ОЭО, тип электролитической диссоциации химической связи зависит от степени окисления элемента. Чем она выше, тем сильнее проявляются кислотные свойства гидроксида, поэтому HClO_4 диссоциирует сильнее, чем HClO .

2.4. Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов

Оксиды металлов в низших степенях окисления (+1,+2) имеют основной характер. Им соответствуют основания, например: $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuOH}$; $\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$; $\text{MnO} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$; $\text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{KOH}$; $\text{BaO} \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2$; $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$.

Оксиды неметаллов в любой степени окисления, а также металлов со степенью окисления $> +4$ проявляют кислотные свойства. Им соответствуют кислоты, например: $\text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$; $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{HVO}_3$; $\text{Mn}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{HMnO}_4$; $\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{HNO}_3$; $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{MoO}_4$.

Оксиды металлов со степенью окисления +2 могут проявлять амфотерные свойства. Им соответствуют и основания, и кислоты, например:

Основание $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $\text{Al}(\text{OH})_3$; $\text{Sn}(\text{OH})_4$.

Оксид ZnO ; Al_2O_3 ; SnO_2 .

Кислота H_2ZnO_2 ; HAlO_2 ; H_2SnO_3 .

У оксидов одного и того же элемента с увеличением степени окисления основные свойства ослабевают и усиливаются кислотные свойства, например:

Элемент	Cr		
	+2	+3	+6
с.о.			
Оксид	CrO	Cr_2O_3	CrO_3
Свойства	основные	амфотерные	кислотные
Форма гидроксида	$\text{Cr}(\text{OH})_2$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ HCrO_2	H_2CrO_4 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

2.5. Контрольные задания (21-50)

Внешний и предвнешний энергетические уровни атомов имеют следующую электронную конфигурацию А, В (см. таблицу). Найти положение этих элементов в периодической системе, указав период, группу, подгруппу. Назвать эти элементы. Написать электронные и электронно-графические формулы для нормального и возбужденных состояний их атомов. Указать возможные степени окисления, написать формулы высших и низших оксидов, и соответствующих им гидроксидов. Рассчитать полярность связей Н-О и Э-О, и определить возможный тип диссоциации гидроксидов в водных растворах.

Таблица

Электронные конфигурации

Номер задачи	Электронная конфигурация	
	А	В
21	...5d ⁶ 6s ²	...5s ² 5p ³
22	...7s ²	...4d ⁷ 5s ¹
23	...2s ² 2p ¹	...5d ² 6s ²
24	...5d ³ 6s ²	...3p ⁶ 4s ²
25	...4s ² 4p ²	...5d ⁴ 6s ²
26	...3d ⁵ 4s ¹	...3s ² 3p ³
27	...4s ² 4p ²	...5p ⁶ 6s ²
28	...5d ¹⁰ 6s ²	...4s ² 4p ²
29	...5d ³ 6s ²	...2s ² 2p ²
30	...3d ⁵ 4s ²	...5s ² 5p ²
31	...3s ² 3p ³	...4d ² 5s ²
32	...4p ⁶ 5s ²	...3p ⁶ 4s ¹
33	...3s ² 3p ²	...5d ⁵ 6s ²
34	...2p ⁶ 3s ¹	...5d ⁴ 6s ²
35	...3s ² 3p ¹	...5d ³ 6s ²
36	...3p ⁶ 4s ²	...4d ⁴ 5s ¹
37	...4s ² 4p ¹	...5d ¹ 6s ²
38	...3s ² 3p ⁴	...3d ¹ 4s ²
39	...3d ² 4s ²	...5s ² 5p ³
40	...3d ² 4s ²	...6s ² 6p ¹

41. Как изменяется электроотрицательность и способность атомов принимать электроны в ряду F → Cl → Br → I?

42. Укажите, какое из двух соединений является более сильным основанием? Почему? а) NaOH или Cs(OH)₂; б) Ca(OH)₂ или Ga(OH)₃; в) Sn(OH)₂ или Sn(OH)₄.

43. Какую низшую степень окисления проявляют водород, фтор, сера, азот? Почему? Составьте формулы соединений кальция с данными элементами в этой степени окисления. Как называются эти соединения?

44. Марганец образует соединения, в которых он проявляет степени окисления +2, +3, +4, +6, +7. Составьте формулы оксидов и гидроксидов, отвечающих этим степеням окисления. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида марганца (IV)?

45. У какого элемента пятой группы - сурьмы или висмута сильнее выражены металлические свойства? Почему?

46. Какой из элементов четвертого периода - ванадий или мышьяк - обладают более выраженными металлическими свойствами? Какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом? Ответ мотивируйте, исходя из строения атомов данных элементов.

47. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода периодической системы, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменится кислотно-основной характер этих соединений при переходе от натрия к хлору? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида алюминия.

48. Что такое электроотрицательность? Как изменяется электроотрицательность р-элементов в периоде, в группе периодической системы с увеличением порядкового номера? Почему?

49. Как изменяется энергия ионизации атомов благородных газов от гелия к радону? Почему?

50. На каком основании элементы хром и сера, фосфор и ванадий указаны в одной группе? Почему их помещают в разных подгруппах периодической системы?

3. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

3.1. Энергетика химических процессов

Внутренняя энергия. Энтальпия

Определенный запас *внутренней энергии* каждого вещества в процессе химической реакции изменяется на величину ΔU при получении или отдаче энергии в форме *теплоты* q или в форме *работы* A . Эти величины связаны уравнением первого закона термодинамики

$$\Delta U = q + A. \quad (1)$$

Работа, выполняемая химической системой, часто приводит к расширению системы

$$A = -p \cdot \Delta V. \quad (2)$$

где p – внешнее давление;

ΔV – изменение объема системы.

Тогда

$$\Delta U = q - p \cdot \Delta V. \quad (3)$$

В химических реакциях, проводимых в открытых сосудах при постоянном давлении, совпадающем с атмосферным, теплота, поглощаемая или теряемая системой, равна изменению *энтальпии* системы ΔH

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V \quad (4)$$

Подставив в уравнение (4) выражение ΔU из уравнения (3), получим

$$\Delta H = q, \quad (5)$$

т.е. в реакциях, проводимых при постоянном давлении и температуре, *изменение энтальпии* системы равно количеству теплоты, поглощаемой или выделяемой системой.

В ходе *эндотермических* реакций (протекающих с поглощением теплоты) энтальпия системы возрастает

$$\Delta H = (H_2 - H_1) > 0,$$

т.к. энтальпия продуктов реакции H_2 больше энтальпии исходных веществ H_1 .

В *экзотермических* процессах (протекающих с выделением теплоты) энтальпия системы уменьшается

$$\Delta H = (H_2 - H_1) < 0,$$

т.к. энтальпия исходных веществ H_1 больше энтальпии продуктов реакции H_2 .

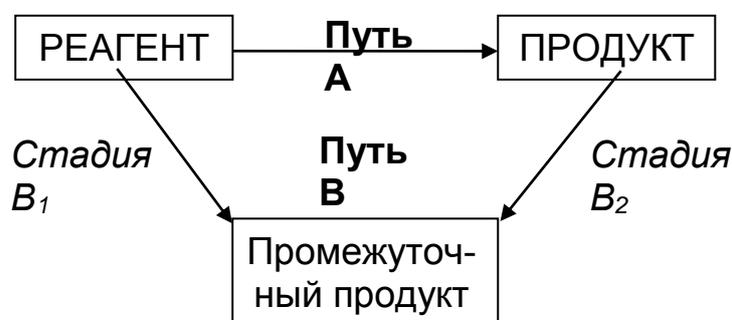
Закон Гесса

«Изменение энтальпии (*тепловой эффект*) химической реакции не зависит от промежуточных стадий реакции (пути протекания процесса), а определяется только состоянием исходных веществ и продуктов реакции»

Закон Гесса – закон аддитивности энтальпий реакций: при осуществлении превращения несколькими путями результирующее изменение энтальпии одинаково для любого пути или, если реакцию теоретически представить в виде нескольких последовательных стадий, то изменение энтальпии полной реакции равно сумме энтальпий на каждой стадии.

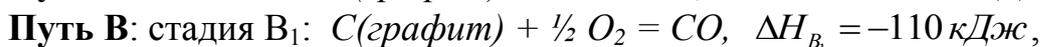
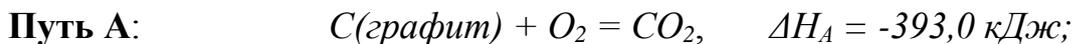
Основываясь на законе Гесса, изменение энтальпии, внутренней энергии можно вычислить двумя путями, что показано на представленной ниже схеме:

- во-первых, ΔH_r реакции рассчитывают по величинам стандартных энтальпий образования реагирующих веществ и продуктов реакции (*путь А*);
- во-вторых, ΔH_r реакции рассчитывают по изменению энтальпии на промежуточных стадиях получения продукта реакции из одного и того же исходного вещества (*путь В*).



$$\Delta H_A (\text{путь } A) = \Delta H_B (\text{путь } B) = \Delta H_{B_1} (\text{стадия } B_1) + \Delta H_{B_2} (\text{стадия } B_2)$$

Используя указанную схему, можно определить неизвестное значение ΔH любой из стадий пути В. Рассмотрим это на примере химических реакций получения углекислого газа в одну стадию (путь А) и в две стадии (путь В).



По закону Гесса:

$$\Delta H_A = \Delta H_{B_1} + \Delta H_{B_2}, \quad (6)$$

$$\Delta H_A = \Delta_f H^0(CO_2), \quad (7)$$

$$\Delta H_{B_1} = \Delta_f H^0(CO). \quad (8)$$

Подставив уравнения (7) и (8) в уравнение (6), получим

$$\Delta_f H^0(CO_2) = \Delta_f H^0(CO) + \Delta H_{B_2}. \quad (9)$$

Из уравнения (9) находим энтальпию стадии В₂

$$\Delta H_{B_2} = \Delta_f H^0(CO_2) - \Delta_f H^0(CO). \quad (10)$$

Уравнение (10) выводит *следствие из закона Гесса*:

«Энтальпия реакции равна разности энтальпий образования продуктов реакции и энтальпий образования исходных веществ».

Стандартное изменение энтальпии реакции

Стандартное изменение энтальпии реакции зависит от температуры, давления, физического состояния веществ, участвующих в реакции или фазовом превращении, а также от количеств этих веществ.

Стандартная молярная энтальпия реакции – это изменение энтальпии при стандартных условиях в расчете на один моль реакции, т.е. в соответствие со стехиометрическим химическим уравнением реакции.

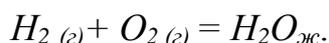
Стандартные условия: температура 25 °С (298 К) и давление $p = 1$ атм (101325 кПа), при которых каждый из исходных веществ и продуктов реакции находится в своем стандартном (нормальном) физическом состоянии. Стандартное физическое состояние хлора – это двухатомный газ, для серы – это ромбическая модификация, для брома и воды – жидкость, для водорода – газ.

Стандартная молярная энтальпия реакции $\Delta_r H^0$ должна однозначно соответствовать конкретному уравнению реакции или формуле.

Стандартная энтальпия образования вещества

Стандартная энтальпия образования вещества $\Delta_f H^0$ – это изменение энтальпии в реакции образования одного моль данного вещества из входящих в него элементов в их стандартном физическом состоянии при стандартных условиях (температура 298 К и давление 1 атм).

Стандартная энтальпия образования жидкой воды $\Delta H_f^0 (H_2O_{ж}) = -285,8$ кДж/моль, т.к. это энтальпия реакции образования одного моль жидкой воды из водорода и кислорода



Стандартная энтальпия образования простого вещества в своем стандартном (нормальном) физическом состоянии, принята равной нулю.

$$\Delta H_f^0 (Cl_2) = \Delta H_f^0 (S) = \Delta H_f^0 (Br_2) = \Delta H_f^0 (O_2) = \Delta H_f^0 (H_2) = 0.$$

У большинства соединений $\Delta H_f^0 < 0$ – это экзотермические соединения. Бензол – эндотермическое соединение, при образовании одного моль его из углерода и водорода теплота поглощается. Стандартная энтальпия образования твердых веществ по абсолютной величине больше, чем стандартная молярная энтальпия образования газов.

Стандартная энтальпия образования вещества – мера его устойчивости по сравнению с элементами, образующими это вещество. Чем меньше алгебраическая величина стандартной энтальпии образования вещества (чем больше теплоты выделилось при образовании одного моль вещества), тем оно устойчивее. Уксусная кислота устойчивее этилового спирта, так как стандартная молярная энтальпия образования уксусной кислоты, составляющая

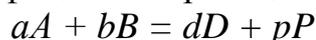
$$\Delta H_f^0 (CH_3COOH) = -484,2 \text{ кДж/моль},$$

меньше стандартной молярной энтальпии образования спирта

$$\Delta H_f^0 (C_2H_5OH) = -277,6 \text{ кДж/моль}.$$

Вычисление стандартной энтальпии реакции по величинам стандартных энтальпий образования веществ на основе следствия из закона Гесса

По следствию из закона Гесса: «Стандартная энтальпия химической реакции ΔH_r^0 равна сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов реакции», для реакции



стандартная энтальпия определяется

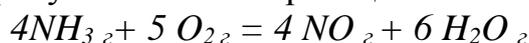
$$\Delta H_r^0 = [d \cdot \Delta H_f^0 (D) + p \cdot \Delta H_f^0 (P)] - [a \cdot \Delta H_f^0 (A) + b \cdot \Delta H_f^0 (B)],$$

где $\Delta H_f^0 (A), \Delta H_f^0 (B), \Delta H_f^0 (D), \Delta H_f^0 (P)$ – стандартные энтальпии образования веществ A, B, D, P ;

a, b, d, p – стехиометрические коэффициенты.

ПРИМЕР 1.

Вычислить стандартную энтальпию реакции:



по известным стандартным энтальпиям образования веществ (значения стандартных энтальпий (теплот образования) приведены в Приложении, табл.2):

Вещество	NH ₃ г	O ₂ г	NOг	H ₂ Oг
ΔH_f^0 , кДж/моль	-46,19	0	90,25	-241,80

Указать, является ли эта реакция экзо- или эндотермической.

РЕШЕНИЕ.

$$\Delta H_r^0 = [4 \cdot \Delta H_f^0(NO) + 6 \cdot \Delta H_f^0(H_2O)] - [4 \cdot \Delta H_f^0(NH_3) + 5 \cdot \Delta H_f^0(O_2)] =$$

$$= [4 \cdot 90,25 + 6 \cdot (-241,8)] - [4 \cdot (-46,19) + 5 \cdot 0] = -905,40 \text{ кДж.}$$

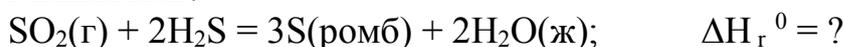
Поскольку полученное значение $\Delta H_r^0 < 0$, то указанная реакция протекает с выделением теплоты и является экзотермической.

ПРИМЕР 2.

Рассчитайте стандартную энтальпию (тепловой эффект) реакции
 $SO_2(г) + 2 H_2S(г) = 3S(ромб) + 2 H_2O(ж)$.

Укажите, будет ли данная реакция экзо- или эндотермической?

РЕШЕНИЕ.



Вещество		SO ₂	H ₂ S	S	H ₂ O
ΔH_r^0	кДж/моль	-297	-20,15	0	-285,84
n	моль	1	2	3	2

$$\Delta H_r^0 = 3\Delta H_f^0(S) + 2\Delta H_f^0(H_2O) - (\Delta H_f^0(SO_2) + 2\Delta H_f^0(H_2S)) =$$

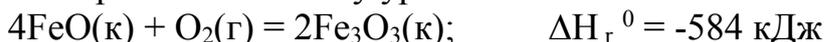
$$(3 \cdot 0 + 2 \cdot (-285,84)) - (1 \cdot (-297,0) + 2 \cdot (-20,15)) = -234,5 \text{ кДж.}$$

Ответ: Стандартная энтальпия реакции равна -234,5 кДж.

Реакция экзотермическая, так как $\Delta H_r^0 < 0$.

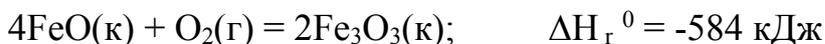
ПРИМЕР 3.

По термохимическому уравнению



рассчитайте стандартную энтальпию (теплоту) образования продукта.

РЕШЕНИЕ.



Вещество		FeO	O ₂	Fe ₂ O ₃
ΔH_r^0	кДж/моль	-206	0	?
n	моль	4	1	2

$$\Delta H_r^0 = 2\Delta H_f^0(Fe_2O_3) - (4\Delta H_f^0(FeO) + 1\Delta H_f^0(O_2))$$

$$-584 = 2\Delta H_f^0(Fe_2O_3) - [4(-206) + 0].$$

Откуда:

$$\Delta H_f^0(Fe_2O_3) = -824 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: Стандартная энтальпия (теплота) образования оксида железа (III) равна -824 кДж/моль.

ПРИМЕР 4.

Рассчитайте значение стандартной энтальпии (теплоты) образования этана из простых веществ



по следующим термохимическим уравнениям:

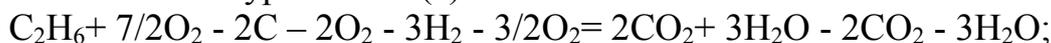


РЕШЕНИЕ.

Для вычисления стандартной энтальпии (теплого эффекта ΔH_r^0) реакции образования этана из простых веществ по уравнению



следует уравнение (б) умножить на 2, уравнение (в) - на 3, а затем сумму этих уравнений вычесть из уравнения (а):



После преобразования получим уравнение (1). Проведя такие же действия со стандартными энтальпиями данных реакций, получим стандартную энтальпию (теплоту) разложения этана:

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_1^0 - (2\Delta H_2^0 + 3\Delta H_3^0) = (-1559,87) - 2(-393,51) - 3(-285,84) = +84,67 \text{ кДж}.$$

Энтальпия образования равна энтальпии разложения с обратным знаком, поэтому стандартная энтальпия (теплота) образования этана

$$\Delta H_1^0(\text{C}_2\text{H}_6) = -84,67 \text{ кДж/моль}.$$

ПРИМЕР 5.

Вычислите количество теплоты, выделяющееся при получении 300 г метафосфорной кислоты HPO_3 из оксида фосфора P_2O_5 , пользуясь энтальпиями (теплотами) образования, кДж/моль:

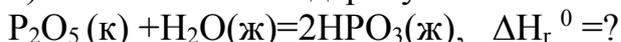
$$\Delta H_f^0(\text{P}_2\text{O}_5) = -1506,6;$$

$$\Delta H_f^0(\text{HPO}_3) = -982,4;$$

$$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) = -285,84.$$

РЕШЕНИЕ.

1) Вычисляем стандартную энтальпию (тепловой эффект) реакции:



$$\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0(\text{HPO}_3) - (\Delta H_f^0(\text{P}_2\text{O}_5) + \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})) = 2(-982,4) - [(-1506,6) + (-285,84)] = -172,36 \text{ кДж}.$$

2) При образовании двух моль HPO_3 ($2 \cdot 80 = 160 \text{ г}$) выделяется 172,36 кДж теплоты. Количество теплоты (х), выделяющееся при образовании 300 г HPO_3 , находим по пропорции:

$$160 \text{ г HPO}_3 - 172,36 \text{ кДж}$$

$$300 \text{ г HPO}_3 - x \text{ кДж};$$

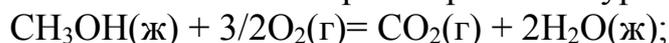
$$x = 323,175 \text{ кДж}.$$

Ответ: При получении 300 г HPO_3 выделяется 323,175 кДж.

3.2. Контрольные задания (51-70)

51. При сгорании 11,5 г жидкого этилового спирта выделилось 308,71 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение реакции, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вычислите стандартную энтальпию образования C_2H_5OH (ж). Ответ: -726,62 кДж.

52. Реакция горения метилового спирта выражается уравнением



Вычислите стандартную энтальпию (тепловой эффект) (ΔH_r°) реакции, если теплота образования $CH_3OH(ж)$ равна +37,4 кДж/моль. Ответ: 452,37 кДж.

53. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и оксид азота (II). Вычислите количество теплоты, выделяющегося при получении 44,8л NO в пересчете на нормальные условия. Ответ: 452,37 кДж.

54. Вычислите количество теплоты, выделяющееся при сгорании 165 л (н.у.) ацетилена C_2H_2 , если продуктами сгорания являются диоксид углерода и пары воды? Ответ: 9248,84 кДж.

55. При взаимодействии 6,3 г железа с серой выделяется 11,31 кДж теплоты. Вычислите энтальпию (теплоту) образования сульфида железа Fe (II).

Ответ: -100,2 кДж/моль.

56. Вычислите стандартную энтальпию (тепловой эффект) и напишите термохимическое уравнение реакции горения 1 моль этана C_2H_6 (г), в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 м³ этана в пересчете на нормальные условия?

Ответ: 63742,86 кДж.

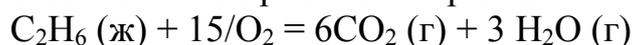
57 Реакция горения аммиака выражается термохимическим уравнением:



Вычислите стандартную энтальпию (теплоту) образования NH_3 .

Ответ: -46,19 кДж/моль.

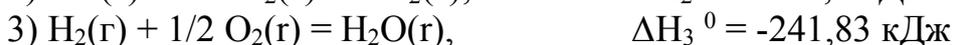
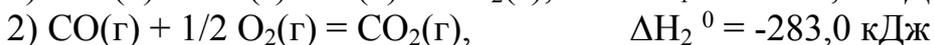
58. Реакция горения бензола выражается термохимическим уравнением



Вычислите стандартную энтальпию (тепловой эффект) (ΔH_r°) этой реакции, если теплота образования бензола равна +33,9 кДж/моль.

Ответ: -3135,53 кДж.

59. Вычислите стандартную энтальпию (тепловой эффект) реакции восстановления оксида железа (II) водородом, исходя из следующих термохимических уравнений:



Ответ: +27,99 кДж.

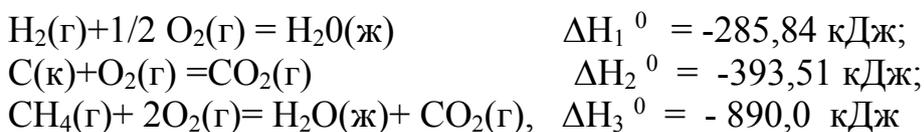
60. Газообразный этиловый спирт C_2H_5OH получают при взаимодействии этилена C_2H_4 (г) и водяных паров; Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислите ее тепловой эффект. Ответ: -45,76 кДж.

61. При получении молярной массы эквивалента гидроксида кальция из $\text{CaO}(\text{к})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ выделяется 32,53 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите стандартную энтальпию (теплоту) образования оксида кальция. Ответ: -635,6 кДж/моль.

62. Вычислите, какое количество теплоты выделится при восстановлении Fe_2O_3 металлическим алюминием, если было получено 335,1 г железа?

63. При сгорании 1 л ацетилена (н.у.) выделяется 56,05 кДж теплоты. Вычислите стандартную энтальпию (теплоту) образования $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$. Напишите термохимическое уравнение реакции, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Ответ: 226,75 кДж/моль.

64. Стандартная энтальпия (тепловой эффект) какой реакции равна стандартной энтальпии (теплоте) образования метана? Вычислите стандартную энтальпию (теплоту) образования метана, исходя из следующих термохимических уравнений:



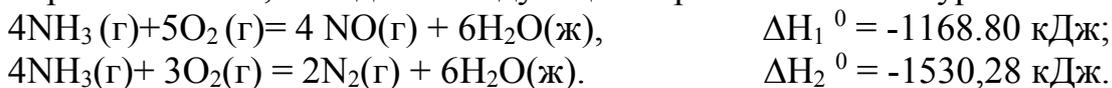
Ответ: -74,88 кДж.

65. Кристаллический хлорид аммония образуется при взаимодействии газообразного аммиака и хлорида водорода. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее стандартную энтальпию (тепловой эффект). Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 10 л аммиака в пересчете на нормальные условия? Ответ: 78,97 кДж.

66. Напишите термохимическое уравнение реакции между $\text{CO}(\text{г})$ и водородом, в результате которой образуются CH_4 и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$. Вычислите количество теплоты, выделяющееся при получении 67,2 л метана в пересчете на нормальные условия.

Ответ: 618,48 кДж.

67. Стандартная энтальпия (тепловой эффект) какой реакции равна стандартной энтальпии (теплоте) образования NO ? Вычислите стандартную энтальпию образования NO , исходя из следующих термохимических уравнений:



Ответ: 90,37 кДж/моль

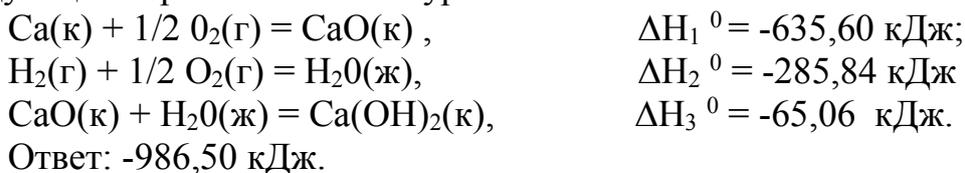
68. При взаимодействии газообразных сероводорода и диоксида углерода образуются пары воды и сероуглерода CS_2 . Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее стандартную энтальпию (тепловой эффект).

Ответ: +65,43 кДж.

69. Вычислите стандартную энтальпию (теплоту) образования бензола и составьте термохимическое уравнение реакции сгорания жидкого бензола с образованием паров воды и диоксида углерода, если стандартная энтальпия (тепловой эффект) реакции равен -3135,58 кДж. Ответ: +49,03 кДж.

70. Стандартная энтальпия (тепловой эффект) какой реакции равна стандартной энтальпии (теплоте) образования гидроксида кальция? Вычислите

стандартную энтальпию (теплоту) образования гидроксида кальция, исходя из следующих термохимических уравнений:



3.3. Направление химических реакций

Возможность самопроизвольного протекания химического процесса определяется стремлением системы:

- 1) к понижению внутренней энергии за счет выделения тепла ($-\Delta H$);
- 2) к увеличению неупорядоченности в расположении частиц за счет теплового движения, мерой которого является термодинамическая функция состояния, называемая *энтропией*.

Энтропия характеризует рассеяние, обесценение энергии, т.е. переход всех видов энергии в тепловую, и равномерное её распределение между телами. *Энтропия S* - мера неупорядоченности состояния системы - возрастает с увеличением движения частиц, т.е. при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при разрыве связей между атомами и т.п. Процессы конденсации, кристаллизации, сжатия, упрочнения связей, полимеризации и т.п., связанные с упорядоченностью системы, ведут к уменьшению энтропии. Энтропия – функция состояния, т.е. ее изменение (ΔS) зависит только от начального (S_1) и конечного (S_2) состояния и не зависит от пути процесса:

$$\Delta S = S_2 - S_1.$$

Изменение энтропии при самопроизвольном протекании химической реакции в изолированной системе всегда положительно ($\Delta S > 0$), в противном случае ($\Delta S < 0$) такое протекание реакции невозможно. Величину ΔS называют энтропией химической реакции, в стандартных условиях ее обозначают ΔS_r^0 и выражают в Дж/К. Значения ΔS_r^0 мало зависят от температуры, в дальнейшем используют значения ΔS_r^0 при 298,15 К.

Стандартная энтропия химической реакции ΔS_r^0 равна разности суммы стандартных энтропий продуктов реакции ($\sum S_{\text{прод}}^0$) и суммы стандартных энтропий исходных веществ ($\sum S_{\text{исх}}^0$).

$$\sum \Delta S_r^0 = \sum S_{\text{прод}}^0 - \sum S_{\text{исх}}^0.$$

Значения стандартных (при 293,15 К) энтропий веществ, выраженные в Дж/(К·моль), приведены в таблице (см. Приложение, табл.3).

Перед обозначением стандартной энтропии вещества S^0 отсутствует знак Δ , так как для каждого (простого, сложного) вещества значение $S^0 > 0$ при любой температуре, отличной от абсолютного нуля. При абсолютном нуле вещества находятся в состоянии идеального кристалла с нулевым значением энтропии. Энтропия твердых веществ по значению всегда меньше, чем энтропия этих же веществ в жидком состоянии, которая меньше, чем энтропия газов.

Так как энтропия растет с повышением температуры, то ее можно считать мерой беспорядка $T \cdot \Delta S$. Таким образом, движущая сила процесса складывается из двух сил: стремления к упорядочению (ΔH) и стремления к беспорядку ($T \cdot \Delta S$). При постоянном давлении и температуре общая движущая сила процесса (ΔG) равна:

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

Величина ΔG – **энергия Гиббса** – термодинамическая функция состояния. Изменение энергии Гиббса (ΔG) при самопроизвольном протекании химической реакции вне изолированной системы всегда отрицательно ($\Delta G < 0$), в противном случае ($\Delta G > 0$) такая реакция невозможна. Величину ΔG называют энергией Гиббса реакции, в стандартных условиях ее обозначают ΔG^0_r , например, при 298,15К ΔG^0_{298} и выражают в кДж. Убыль энергии Гиббса (ΔG^0) – мера химического сродства – зависит от природы вещества, его количества и от температуры. Стандартная энергия Гиббса реакции ΔG^0_T равна разности сумм стандартных энергий Гиббса образования продуктов ($\sum G^0_{f \text{ прод}}$) и сумм стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ ($\sum G^0_{f \text{ исх}}$)

$$\Delta G^0_T = \sum G^0_{f \text{ прод}} - \sum G^0_{f \text{ исх}}.$$

Стандартная энергия Гиббса образования вещества В – это энергия Гиббса реакции образования 1 моль вещества В из простых веществ, устойчивых в стандартных условиях. Ее обозначают как $\Delta G^0_{r, B}$, а при 298,15К как $\Delta G^0_{298}(B)$ и выражают в Дж/моль. Стандартные энергии Гиббса образования простых веществ равны нулю. Например, энергия Гиббса образования графита, кислорода, жидкой ртути, твердого йода и т.п. при 298К равна нулю. Значения стандартных энергий Гиббса образования некоторых веществ приведены в таблице (см. Приложение, табл.4).

Чем меньше величина ΔG^0_r , тем сильнее стремление к протеканию данного процесса и тем дальше он от состояния равновесия, при котором

$$\Delta G^0_T = 0 \quad \text{и} \quad \Delta H^0_r = T \cdot \Delta S^0_r.$$

ПРИМЕР 1.

Рассчитайте при $T = 1230\text{К}$ стандартную энергию Гиббса реакции



для которой $\Delta H^0_r = -198$ кДж и $\Delta S^0_r = -187$ Дж/К. Будет ли данная реакция протекать самопроизвольно в закрытой системе при этих условиях?

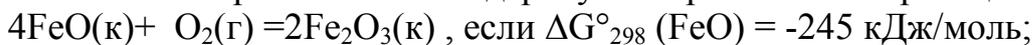
РЕШЕНИЕ.

$$\Delta G^0_{1230} = \Delta H^0_r - T \cdot \Delta S^0_r = -198 - 1230 \cdot (-0,187) = +32 \text{ кДж}.$$

Ответ: стандартная энергия Гиббса реакции при 1230К равна +32 кДж. Данная реакция в закрытой системе при стандартных условиях самопроизвольно протекать не будет, ТАК КАК $\Delta G^0_{1230} > 0$.

ПРИМЕР 2.

Рассчитайте при $T=298\text{К}$ стандартную энергию Гиббса реакции



$$\Delta G^0_{298}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -742 \text{ кДж/моль}.$$

РЕШЕНИЕ.



Вещество		FeO	O ₂	Fe ₂ O ₃
ΔG_f°	кДж/моль	-245	0	-742
n	моль	4	1	2

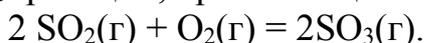
$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) - [4 \Delta G_f^\circ(\text{FeO}) + \Delta G_f^\circ(\text{O}_2)] =$$

$$= 2(-742) - 4(-245) + 0 = -504 \text{ кДж.}$$

Ответ: стандартная энергия Гиббса данной реакции при 298К равна -504 кДж.

ПРИМЕР 3.

На основании стандартных энтальпий (теплот) образования (см. приложение, таблица 2) и стандартных энтропий (см. приложение, таблица 3) вычислите ΔG_r° реакции, протекающей по уравнению



При какой температуре наступит равновесие?

РЕШЕНИЕ.



Вещество		SO ₂	O ₂	SO ₃
ΔH_f°	кДж/моль	-296,9	0	-396,1
S°	кДж/(моль·К)	248,1	205	-256,4
ΔG_f°	кДж/моль	-300,2	0	-370,0
n	моль	2	1	2

Стандартная энтальпия (тепловой эффект) реакции ΔH_r°

$$\Delta H_r^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{SO}_3) - \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) - 2\Delta H_f^\circ(\text{SO}_2) =$$

$$= 2(-396,1) - 0 - 2(-296,9) = -198,4 \text{ кДж.}$$

Стандартная энтропия реакции S_r°

$$S_r^\circ = S^\circ(\text{SO}_3) - 2S^\circ(\text{SO}_2) - S^\circ(\text{O}_2) =$$

$$= 2(-256,4) - 2(248,1) - 205 = -188,4 \text{ Дж/(К·моль).}$$

Стандартная энергия Гиббса реакции ΔG_r°

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot S_r^\circ = -198,4 - 298(-0,1884) = -142,26 \text{ кДж.}$$

Температура (Т), при которой наступит равновесие:

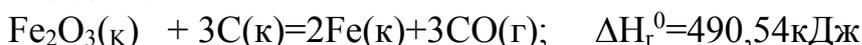
$$T = \Delta H_r^\circ / \Delta S_r^\circ = -198,4 / (-0,1884) = 1053,08 \text{ К}$$

Ответ: стандартная энергия Гиббса реакции -142,26 кДж;

температура, при которой наступит равновесие 1053,08 К.

ПРИМЕР 4.

Возможна ли реакция восстановления Fe₂O₃ углеродом при температурах 500 и 1000 К?



РЕШЕНИЕ.

Стандартная энтропия реакции ΔS_r°

$$\Delta S_r^\circ = 3 S^\circ(\text{CO}) + 2 S^\circ(\text{Fe}) - S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 3 S^\circ(\text{C}) =$$

$$= 3 \cdot 197,91 + 2 \cdot 27,2 - 89,96 - 3 \cdot 5,69 = 541 \text{ Дж/(К·моль).}$$

Энергия Гиббса при 500 и 1000К:

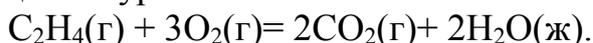
$$\Delta G^{\circ}_{500} = \Delta H_r^{\circ} - T \cdot \Delta S_r^{\circ} = 490,54 - 500 \cdot 0,541 = +219,99 \text{ кДж};$$

$$\Delta G^{\circ}_{1000} = 490,54 - 1000 \cdot 0,541 = -50,56 \text{ кДж}.$$

Ответ: восстановление возможно при 1000К ($\Delta G^{\circ}_{1000} < 0$) и невозможно при 500 К ($\Delta G^{\circ}_{500} > 0$).

3.4. Контрольные задания (71-90)

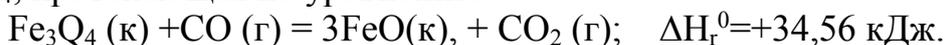
71. На основании стандартных энтальпий (теплот) образования и стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG°_{298} реакции, протекающей по уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

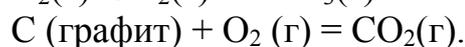
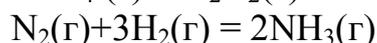
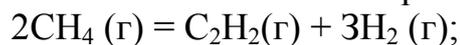
Ответ: -1331,21 кДж.

72. Определите, при какой температуре начнется реакция восстановления Fe_3O_4 , протекающая по уравнению:



Ответ: 1102,4 кДж.

73. Вычислите изменение энтропии для реакций:



Почему в этих реакциях $\Delta S_r^{\circ} > 0$; < 0 ; $= 0$?

Ответ: 220,21 Дж/К; -198,26 Дж/К; 2,93 Дж/К

74. Вычислите, при какой температуре начнется диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению:



Ответ: 509 К.

75. Вычислите ΔG°_{298} реакций взаимодействия оксидов бериллия, кальция и бария с CO_2 , пользуясь величинами стандартных энергий Гиббса образования. Какие из карбонатов можно получить? Какая реакция идет наиболее энергично? Ответ: +31,24. кДж, -130,17кДж; -216,02 кДж.

76. Вычислите ΔS_r° и ΔG°_T реакции, протекающей по уравнению:

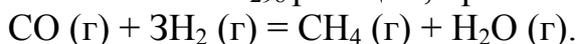


Возможна ли реакция восстановления $\text{TiO}_2(\text{к})$ графитом при 3000 К ?

Ответ: 364,84 Дж; -371,66 кДж.

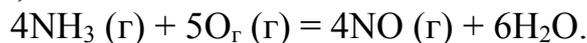
77. На основании стандартных энтальпий (теплот) образования и стандартных энтропии соответствующих веществ

вычислите ΔG°_{298} реакции, протекающей по уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? Ответ: -142,16 кДж.

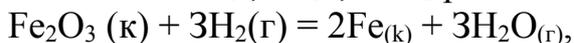
78. На основании стандартных энтальпий (теплот) образования и стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG^0_{298} реакции, протекающей по уравнению;



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

Ответ: -957,77 кДж.

79. Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 водородом при 500 и 2000 К? Вычислите ΔH_r^0 , ΔS_r^0 , ΔG_r^0 реакции



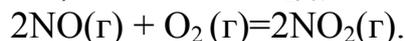
Ответ: +96,61 кДж; 138,83 Дж/К; 27,2 кДж; -181,05 кДж.

80. На основании стандартных энтальпий (теплот) образования и стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG^0_{298} реакции, протекающей по уравнению: $\text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$.

Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

Ответ: -130,89 кДж.

81. Определите возможное направление самопроизвольного течения реакции при стандартных условиях, вычислив G^0_{298} .



Ответ: -69,70 кДж.

82. Уменьшается или увеличивается энтропия при переходах: а) воды в пар; б) графита в алмаз? Почему? Вычислите ΔS^0 для каждого превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропических превращениях.

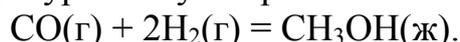
Ответ: а) 118,78 Дж/К·моль; б) -3,25 Дж/К·моль.

83. При какой температуре наступит равновесие системы



Ответ: 961,9 К.

84. При какой температуре наступит равновесие системы



Ответ: 385,5 К.

85. Вычислите ΔS_r^0 и ΔG^0_{298} реакции, протекающей по уравнению



Может ли эта реакция в стандартных условиях идти самопроизвольно? Укажите причину найденного изменения энтропии.

Ответ: +542,66 Дж/К·моль; +647,33 кДж.

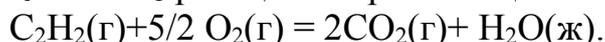
86. Вычислите ΔG^0_{298} реакции, протекающей по уравнению;



зная стандартную энтальпию (тепловой эффект) реакции и стандартные энтропии соответствующих веществ. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях?

Ответ: 19,8 кДж

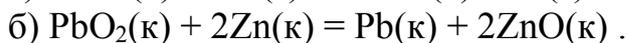
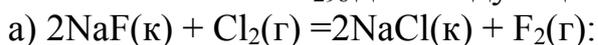
87. Вычислите ΔS_r^0 и ΔG^0_{298} реакции горения ацетилена



Объясните уменьшение энтропии в результате этой реакции.

Ответ: -216,15 Дж/К; -1235,15 кДж.

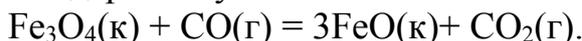
88. Вычислите ΔG^0_{298} для следующих реакций:



Можно ли получить фтор по реакции (а) и восстановить свинец по реакции (б)?

Ответ; +313,94 кДж; -417,4 кДж.

89. Вычислите ΔG^0_{298} и ΔS_r^0 восстановления Fe_3O_4 оксидом углерода (II) и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях.



Ответ: +24,19 кДж; +31,34 Дж/К.

90. При какой температуре наступит равновесие системы



Выделяется или поглощается энергия в ходе реакции?

Ответ: 891 К.

4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

4.1. Химическая кинетика

Для *гомогенной химической реакции*



реагенты продукты

скорость (v) выражается количеством (n_j) одного из реагентов **J** (или продуктов), прореагировавшим (образовавшимся) в единицу времени τ в единице реакционного пространства V :

$$v = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_j}{d\tau}.$$

Если $V = \text{const}$, то *мгновенная скорость* (т.е. скорость в данный момент времени τ) определяется производной от концентрации по времени:

$$v = \pm \frac{d(n_j/V)}{d\tau} = \pm \frac{dC_j}{d\tau},$$

где C_j - молярная концентрация вещества **J**.

Знак «-» ставится, если вещество **J** - реагент, знак «+» - если вещество **J** - продукт.

Средняя скорость реакции v_{cp} в интервале времени от τ_1 до τ_2 определяется соотношением:

$$v_{cp} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C_j}{\Delta \tau}. \quad (2)$$

Скорость химической реакции зависит от многих факторов, основными из которых являются:

- концентрация (или давление для газообразных реагентов),
- температура;
- наличие катализаторов;
- площадь поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций).

Зависимость скорости *простой* реакции (т.е. реакции, идущей в одну стадию) от концентрации реагентов выражается **законом действующих масс (ЗДМ)**: при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Так, для гомогенной реакции (1) скорость, согласно ЗДМ выражается соотношением

$$\vec{v} = \vec{k} (C_A)^a \cdot (C_B)^b; \quad \bar{v} = \bar{k} (C_C)^c \cdot (C_D)^d, \quad (3)$$

где \vec{v} - скорость прямой реакции;

\bar{v} - скорость обратной реакции;

k - коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости химической реакции.

При $C_A = C_B = 1$ моль/дм³ $\vec{v} = \vec{k}$, при $C_D = C_C = 1$ моль/дм³ $\bar{v} = \bar{k}$;

C_A, C_B, C_D, C_C - концентрации веществ А,В,С,Д, моль/дм³;

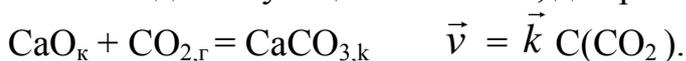
a, b, c, d - стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Константа скорости химической реакции определяется природой реагирующих веществ и зависит от температуры, от присутствия катализатора, но не зависит от концентрации веществ, участвующих в реакции.

Если одно из реагирующих веществ:

1) взято в избытке,

2) находится в кристаллическом состоянии, или концентрация его не изменяется по другим причинам, то концентрация этого вещества не входит в выражение закона действующих масс. Так, для реакции



Сложные химические реакции протекают через ряд промежуточных стадий – элементарных актов. В одном элементарном акте может участвовать минимальное число частиц: одна или две (редко три). В связи с этим стехиометрическое уравнение сложной химической реакции не отражает истинного механизма взаимодействия исходных веществ, а фиксирует лишь начальное и конечное состояние системы.

При решении задач по химической кинетике необходимо различать следующие понятия:

1. **Исходная концентрация** реагирующего вещества - то количество вещества в 1 дм³ раствора или газа, которое берется для химического взаимодействия.

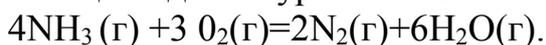
2. **Количество вещества** в 1 дм³, **вступившего в химическое взаимодействие (изменение концентрации)**. В химическое взаимодействие вступает не все взятое количество вещества, а лишь часть его. Эта часть вещества может быть задана либо в процентах от исходного количества, либо в молях, либо не-

известно, какое количество вещества вступило в химическое взаимодействие. В этом случае количество в 1 дм^3 одного из веществ, вступившего в реакцию, обозначают через X , а количество остальных взаимодействующих веществ выражается через X , пропорционально стехиометрическим коэффициентам данной реакции.

3. **Текущая концентрация** означает количество вещества в 1 дм^3 , имеющееся в наличии на данный момент.

ПРИМЕР 1.

Реакция идет по уравнению



Исходные концентрации аммиака и кислорода соответственно равны 0,6 и 0,8 моль/дм³. Вычислить концентрации всех веществ, когда прореагирует 20 % аммиака.

РЕШЕНИЕ.

По мере протекания реакции концентрация исходных веществ уменьшается, а концентрация продуктов реакции увеличивается. Изменение концентраций всех веществ происходит в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции, где указаны числа молей реагентов, вступивших в реакцию и продуктов, образовавшихся в результате реакции.

1) Найдем, сколько моль аммиака вступило в реакцию:

0,6 моль составляет 100 %

x моль составят 20 %, отсюда

$$x = 0,6 \cdot 20 / 100 = 0,12 \text{ моль/дм}^3.$$

2) Найдем, сколько моль аммиака осталось после взаимодействия:

$$0,6 - 0,12 = 0,48 \text{ моль.}$$

3) Найдем, сколько моль кислорода вступило в реакцию. Из уравнения реакции следует, что

с 4 моль NH_3 взаимодействует 3 моль O_2 ;

с 0,12 моль NH_3 взаимодействует x моль O_2 .

Составляем пропорцию:

$$4 : 3 = 0,12 : x, \text{ отсюда}$$

$$x = 3 \cdot 0,12 / 4 = 0,09 \text{ моль/дм}^3.$$

4) Найдем, сколько моль кислорода осталось после взаимодействия. Количество оставшегося кислорода равно разности между исходным количеством и количеством кислорода, вступившим в химическое взаимодействие, поэтому имеем:

$$0,8 - 0,09 = 0,71 \text{ моль/дм}^3.$$

5) Найдем, сколько моль азота образовалось в результате взаимодействия. Количество образовавшегося азота можно найти либо по количеству прореагировавшего аммиака, либо по количеству прореагировавшего кислорода. Из уравнения реакции следует что:

из 4 моль NH_3 образуется 2 моль N_2

из 0,12 моль NH_3 образуется x моль N_2 , отсюда

$$x = 0,12 \cdot 2 / 4 = 0,06 \text{ моль/дм}^3.$$

б) Найдем, сколько моль воды образовалось в результате взаимодействия. Количество образовавшейся воды можно найти либо по количеству прореагировавшего аммиака, либо по количеству прореагировавшего кислорода. Из уравнения реакции следует что:

из 3 моль O_2 образуется 6 моль H_2O

из 0,09 моль O_2 образуется x моль H_2O , отсюда

$$x = 0,09 \cdot 6 / 3 = 0,18 \text{ моль/дм}^3.$$

Оформим решение этой задачи в виде следующей таблицы:

Вещество	Исходная концентрация, моль/дм ³	Количество вещества, вступившего в химическое взаимодействие, моль/дм ³	Текущая (конечная) концентрация, моль/дм ³
NH_3	0,6	0,12	0,48
O_2	0,8	0,9	0,71
N_2	-	-	0,06
H_2O	-	-	0,18

Ответ: конечные концентрации веществ составили: NH_3 - 0,48 моль/дм³, O_2 - 0,71 моль/л, N_2 - 0,06 моль/дм³, H_2O - 0,18 моль/дм³.

ПРИМЕР 2.

Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции

$2NO_{г} + O_{2г} \rightleftharpoons 2NO_{2г}$, к моменту, когда концентрация кислорода станет равной 2 моль/дм³, если исходные концентрации участвующих в реакции веществ были: NO - 6 моль/дм³, O_2 - 3,5 моль/дм³, NO_2 - 1 моль/дм³?

РЕШЕНИЕ.

1) Найдем, сколько моль кислорода вступило в химическое взаимодействие. Поскольку исходная концентрация кислорода равна 3,5 моль/дм³, а после взаимодействия осталось 2 моль/дм³ кислорода, то в химическое взаимодействие вступило $3,5 - 2 = 1,5$ моль/дм³ кислорода.

2) Найдем, сколько оксида азота вступило в химическое взаимодействие. Из уравнения реакции следует, что:

с 2 моль NO взаимодействует 1 моль O_2

с x моль NO взаимодействует 1,5 моль O_2 , отсюда

$$x = (2 \cdot 1,5) / 1 = 3 \text{ моль/дм}^3.$$

3) Найдем, сколько оксида азота осталось после химического взаимодействия:

$$6 - 3 = 3 \text{ моль/дм}^3.$$

4) Найдем, сколько диоксида азота получилось после химического взаимодействия. Из уравнения реакции следует, что:

из 2 моль NO образуется 2 моль NO_2

из 3 моль NO образуется x моль NO_2 , отсюда

$$x = 3 \cdot 2 / 2 = 3 \text{ моль/дм}^3.$$

5) Найдем количество диоксида азота в данный момент:

$$1+3=4 \text{ моль/дм}^3.$$

6) Найдем начальные скорости прямой и обратной реакций. Из закона действующих масс следует:

$$\vec{v}_{\text{нач}} = \bar{k} C^2(\text{NO}) \cdot C(\text{O}_2) = \bar{k} \cdot 6^2 \cdot 3,5 = 126 \bar{k}$$

$$\vec{v}_{\text{нач}} = \bar{k} \cdot C^2(\text{NO}_2) = \bar{k} \cdot 1^2 = \bar{k}.$$

7) Найдем скорости прямой и обратной реакций после химического взаимодействия:

$$\vec{v}_{\text{кон}} = \bar{k} \cdot C^2(\text{NO}) \cdot C(\text{O}_2) = \bar{k} \cdot 3^2 \cdot 2 = 18 \bar{k} ;$$

$$\vec{v}_{\text{кон}} = \bar{k} \cdot C^2(\text{NO}_2) = \bar{k} \cdot 4^2 = 16 \bar{k}.$$

8) Определим, во сколько раз изменились скорости прямой и обратной реакций после химического взаимодействия:

$$n = 126 \bar{k} / 18 \bar{k} = 7 - \text{ скорость прямой реакции уменьшилась в 7 раз.}$$

$$n = 16 \bar{k} / \bar{k} = 16 - \text{ скорость обратной реакции увеличилась в 16 раз.}$$

Оформим решение этой задачи в виде следующей таблицы:

Вещество	Исходная концентрация, моль/дм ³	Количество вещества, вступившего в химическое взаимодействие, моль/дм ³	Текущая (конечная) концентрация, моль/дм ³
NO	6	3	3
O ₂	3,5	3,5 – 2 = 1,5	2
NO ₂	1	-	3 + 1 = 4

ПРИМЕР 3.

Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции



если увеличить давление в системе в 3 раза?

РЕШЕНИЕ.

1) Согласно закону действующих масс скорость прямой реакции равна:

$$\vec{v} = \bar{k} C^4(\text{H}_2\text{O})$$

(концентрация твердой фазы в выражение скорости реакции не входит), а скорость обратной реакции равна:

$$\vec{v} = \bar{k} C^4(\text{H}_2)$$

2) Обозначим концентрации реагирующих веществ:

$$C(\text{H}_2\text{O}) = a, C(\text{H}_2) = b,$$

$$\text{тогда } \vec{v} = \bar{k} a^4; \vec{v} = \bar{k} b^4.$$

3) После увеличения давления, в системе в 3 раза, уменьшается объем системы в 3 раза, а концентрация всех газообразных веществ увеличивается в 3 раза, тогда $C(\text{H}_2\text{O}) = 3a, C(\text{H}_2) = 3b$.

При новых концентрациях скорости прямой и обратной реакций:

$$\vec{v} = \bar{k} (3a)^4 = 81 \bar{k} a^4,$$

$$\vec{v} = \bar{k} (3b)^4 = 81 \bar{k} b^4$$

отсюда:

$n = 81 \bar{k} a^4 / (\bar{k} a^4) = 81$ - скорость прямой реакции увеличилась в 81 раз.

$n = 81 \bar{k} b^4 / (\bar{k} b^4) = 81$ - скорость обратной реакции увеличилась 81 раз.

Зависимость скорости химической реакции *от температуры* выражается эмпирическим **правилом Вант-Гоффа**, согласно которому при увеличении температуры на 10^0 скорость большинства гомогенных реакций увеличивается в 2-4 раза. Число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость химической реакции при повышении температуры на 10 градусов, названо **температурным коэффициентом γ** . Математически правило Вант-Гоффа можно выразить следующим образом:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (3)$$

где v_{T_2} и v_{T_1} - скорости химической реакции при температурах T_2 и T_1 .

Множитель $\gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$ показывает увеличение скорости реакции при повышении температуры.

При концентрациях реагирующих веществ 1 моль/дм³ скорость химической реакции численно равна константе скорости k , поэтому правило Вант-Гоффа можно записать так:

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (4)$$

Это уравнение показывает, что константа скорости зависит от температуры так же, как и скорость процесса.

Правило Вант-Гоффа является весьма приближенным. Более точно зависимость константы скорости от температуры описывается **уравнением Аррениуса**:

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_{акт} \cdot (T_2 - T_1)}{2,3 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1}, \quad (5)$$

где $E_{акт}$ - энергия активации химической реакции, Дж/моль;

R - универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(моль·К).

ПРИМЕР 4.

При температуре 150°C некоторая реакция заканчивается за 20 мин. Рассчитать время реакции при температуре 50° С, если температурный коэффициент реакции равен 2. Во сколько раз изменится при этом скорость реакции?

РЕШЕНИЕ.

Между скоростью протекания химических реакций и их продолжительностью существует обратно пропорциональная зависимость:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$$

где τ_1 и τ_2 - время протекания реакции при температурах T_1 и T_2 .

Правило Вант-Гоффа в данном случае можно записать в виде

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

откуда

$$\tau_1 = \tau_2 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 20 \cdot 2^{\frac{150 - 50}{10}} = 20 \cdot 2^{10} = 20480 \text{ мин или } 341 \text{ ч } 20 \text{ мин.}$$

При температуре 50 °С эта реакция заканчивается за 341 ч 20 мин. Найдем, во сколько раз уменьшится скорость этой реакции:

$$n = 20480/20 = 1024 \text{ раза.}$$

Скорость реакции уменьшится в 1024 раза.

ПРИМЕР 5.

При температуре $t_1 = 127 \text{ °С}$ константа скорости некоторой реакции равна $0,5 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, а при температуре $t_2 = 47 \text{ °С}$ - $5 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Определить энергию активации реакции.

РЕШЕНИЕ.

Из уравнения (5) выразим энергию активации:

$$E_{\text{акт}} = \frac{2,3 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1 \cdot \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{(T_2 - T_1)}$$

$$T_1 = 127 + 273 = 400 \text{ К}$$

$$T_2 = 47 + 273 = 320 \text{ К,}$$

$$R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

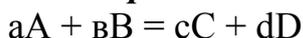
Подставим цифровые данные задачи:

$$E_{\text{акт}} = \frac{2,3 \cdot R \cdot 400 \cdot 320 \cdot \lg \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,5}}{(320 - 400)} = 61161,6 \text{ Дж/ моль} = 61,16 \text{ кДж/ моль.}$$

4.2. Химическое равновесие

Состояние, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, называется *химическим равновесием*.

Равенство $\vec{v} = \bar{v}$ является кинетическим условием химического равновесия. В состоянии химического равновесия концентрации всех веществ постоянны и называются *равновесными концентрациями*. Так для реакции:



$$\vec{v} = \vec{k} [A]^a \cdot [B]^b;$$

$$\bar{v} = \bar{k} [C]^c \cdot [D]^d,$$

[...] - **равновесные** концентрации веществ, моль/ дм³.

Так как в состоянии равновесия $\vec{v} = \bar{v}$, то можно записать $\vec{k} [A]^a \cdot [B]^b = \bar{k} [C]^c \cdot [D]^d$.

Преобразуем это равенство:

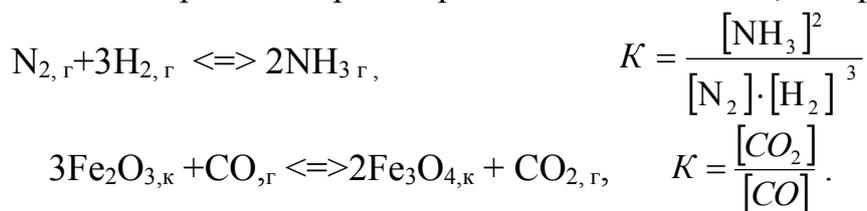
$$\bar{k} / \bar{k} = K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

***K* - константа химического равновесия.**

При заданной температуре константа равновесия химической реакции равна отношению констант скоростей прямого и обратного процессов. Константа химического равновесия *K* зависит от природы реагентов, температуры и не зависит от исходных концентраций веществ в системе. Константа химического равновесия равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ также в соответствующих степенях.

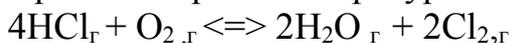
Константа равновесия определяет глубину протекания процесса к моменту достижения равновесия. Чем больше эта величина, тем больше степень превращения реагентов в продукты.

Для гетерогенных систем в выражение константы равновесия входят только концентрации газообразных и растворенных веществ. Так, для реакций:



ПРИМЕР 1.

При некоторой температуре в системе



равновесная концентрация хлора равна 0,5 моль/дм³. Рассчитать константу равновесия, если исходные концентрации хлористого водорода и кислорода соответственно равны 3 моль/дм³ и 2 моль/дм³.

РЕШЕНИЕ.

Равновесные концентрации для исходных веществ означают количество вещества (моль/дм³), оставшегося после реакции, а для продуктов реакции - количество вещества (моль/дм³), образовавшегося в результате химической реакции, причем количество вещества, вступившего в химическое взаимодействие и количество образовавшегося продукта реакции находятся между собой в пропорциональной зависимости согласно стехиометрическим коэффициентам реакции.

1) Найдем равновесную концентрацию воды. Из уравнения реакции следует, что:

при получении 2 моль Cl₂ образуется 2 моль H₂O,

при получении 0,5 моль Cl₂ образуется x моль H₂O.

Отсюда:

$$x = 0,5 \cdot 2/2 = 0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{O};$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0,5 \text{ моль/дм}^3.$$

2) Найдем число моль кислорода, вступившего в химическое взаимодействие:

из 1 моль O_2 образуется 2 моль Cl_2 ;

из x моль O_2 образуется 0,5 моль O_2

Отсюда

$$x = 1 \cdot 0,5 / 2 = 0,25 \text{ моль/дм}^3 O_2.$$

3) Найдем количество моль хлористого водорода, вступившего в реакцию:

из 4 моль HCl образуется 2 моль Cl_2 ;

из x моль HCl образуется 0,5 моль Cl_2 .

Отсюда

$$x = 4 \cdot 0,5 / 2 = 1 \text{ моль/дм}^3 HCl.$$

4) Определим равновесные концентрации хлористого водорода и кислорода:

$$[HCl] = 3 - 1 = 2 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[O_2] = 2 - 0,25 = 1,75 \text{ моль/дм}^3.$$

5) Определим константу равновесия реакции

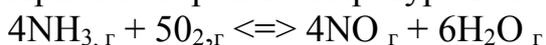
$$K = \frac{[H_2O]^2 \cdot [Cl_2]^2}{[HCl]^4 \cdot [O_2]} = \frac{0,5^2 \cdot 0,5^2}{2^4 \cdot 1,75} = 2,2 \cdot 10^{-3}$$

Оформим решение в виде следующей таблицы:

Вещество	Исходная концентрация, моль/дм ³	Количество вещества, вступившего в химическое взаимодействие, моль/дм ³	Равновесная концентрация, моль/дм ³
HCl	3	1	2
O ₂	2	0,25	1,75
H ₂ O	-	-	0,5
Cl ₂	-	-	0,5

ПРИМЕР 2.

При некоторой температуре в системе



равновесие установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/дм³):

$$[NH_3] = 3; [O_2] = 2; [NO] = 0,8; [H_2O] = 1,2.$$

Рассчитайте константу равновесия этой реакции и исходные концентрации аммиака и кислорода.

РЕШЕНИЕ.

1) Определим константу равновесия этой реакции

$$K = \frac{[NO]^4 \cdot [H_2O]^6}{[NH_3]^4 \cdot [O_2]^5} = \frac{0,8^4 \cdot 1,2^6}{3^4 \cdot 2^5} = 4,7 \cdot 10^{-4}.$$

Количество прореагировавшего аммиака и кислорода находим на основании уравнения реакции.

2) Найдем, сколько моль аммиака вступило в реакцию:

на образование 4 моль NO расходуется 4 моль NH_3

на образование 0,8 моль NO расходуется x моль NH_3 .

отсюда

$$x = 0,8 \cdot 4 / 4 = 0,8 \text{ моль/дм}^3 \text{ NH}_3$$

3) Найдем исходную концентрацию аммиака

$$0,8 + 3 = 3,8 \text{ моль/дм}^3;$$

$$C^{\text{нач}}(\text{NH}_3) = 3,8 \text{ моль/дм}^3$$

4) Найдем, сколько моль кислорода вступило в реакцию:

на образование 6 моль H_2O расходуется 5 моль O_2

на образование 1,2 моль H_2O расходуется x моль O_2 ,

отсюда

$$x = 1,2 \cdot 5 / 6 = 1 \text{ моль/дм}^3$$

5) Найдем исходную концентрацию кислорода

$$1 + 2 = 3 \text{ моль/дм}^3;$$

$$C^{\text{нач}}(\text{O}_2) = 3 \text{ моль/дм}^3.$$

Оформим решение в виде следующей таблицы:

Вещество	Исходная концентрация, моль/дм ³	Количество вещества, вступившего в химическое взаимодействие, моль/дм ³	Текущая концентрация, моль/дм ³
NH_3	3,8	0,8	3
O_2	3	1	2
N_2	-	-	0,8
H_2O	-	-	1,2

Ответ: $K = 4,7 \cdot 10^{-4}$; $C^{\text{нач}}(\text{NH}_3) = 3,8 \text{ моль/дм}^3$; $C^{\text{нач}}(\text{O}_2) = 3 \text{ моль/дм}^3$.

Состояние химического равновесия сохраняется при данных неизменных условиях любое время. При изменении условий равновесие нарушается и смещается в правую или левую сторону. Химическое равновесие называют подвижным. Оно смещается в ту или иную сторону потому, что изменение условий по-разному влияет на скорости прямой и обратной реакций, тем самым нарушая равенство скоростей.

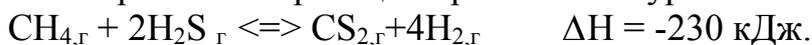
Направление смещения равновесия в общем случае определяется **принципом Ле-Шателье**: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия*. Влияние изменения условий на положение химического равновесия представлено в табл. 4.1.

Влияние изменения условий на смещение химического равновесия

Условие	Изменение условия	Направление смещения равновесия
Температура	Повышается	В сторону эндо- термической реакции ($\Delta H_r > 0$).
	Понижается	В сторону экзо- термической реакции ($\Delta H_r < 0$)
Давление	Повышается	В сторону образования меньшего числа молей газообразных вещества.
	Понижается	В сторону образования большего числа молей газообразных веществ
Концентрация	Повышается	В сторону реакции, по которой вводимое вещество расходуется.
	Понижается	В сторону реакции, по которой образуется вещество, концентрация которого уменьшается

ПРИМЕР 3.

Экзотермическая реакция протекает по уравнению



Как надо изменить:

- а) температуру;
 - б) давление;
 - в) концентрацию,
- чтобы увеличить выход водорода?

РЕШЕНИЕ.

а) Так как реакция образования водорода экзотермическая ($\Delta H < 0$), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно понизить температуру.

б) Так как в данной системе протекание реакции ведет к увеличению числа молей газообразных веществ (из трех газообразных молекул образуется пять газообразных молекул), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно уменьшить давление.

в) Смещение равновесия в прямом направлении можно достигнуть как увеличением концентраций CH_4 и H_2S , так и уменьшением концентраций CS_2 и H_2 .

4.3. Контрольные задания (91-110)

91. Для реакции $\text{FeO}_{\text{к}} + \text{CO}_{\text{г}} \rightleftharpoons \text{Fe}_{\text{к}} + \text{CO}_{2,\text{г}}$ константа равновесия при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ равна 0,5. Начальные концентрации CO и CO_2 соответственно равны 0,05 и 0,01 моль/дм³. Найдите их равновесные концентрации.

92. При 508°C константа скорости реакции $\text{H}_{2,\text{г}} + \text{I}_{2,\text{г}} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{,\text{г}}$ равна $0,16 \text{ л}/(\text{моль мин})$. Исходные концентрации H_2 и I_2 были соответственно равны $0,04$ и $0,05 \text{ моль/л}$. Вычислите начальную скорость и скорость в тот момент, когда концентрация H_2 станет равной $0,03 \text{ моль/л}$.

93. В реактор объемом 8 л введена смесь $3,5 \text{ моль } \text{H}_2$ и $1,2 \text{ моль } \text{S}_2$. К моменту равновесия образовалось $0,7 \text{ моль } \text{H}_2\text{S}$. Определите константу равновесия реакции $2\text{H}_{2,\text{г}} + \text{S}_{2,\text{г}} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{S}_{,\text{г}}$.

94. Вычислите энергию активации реакции, для которой повышение температуры от 20 до 30°C приводит точно к трехкратному возрастанию скорости?

95. При некоторой температуре в системе $\text{CH}_{4,\text{г}} + \text{H}_2\text{O}_{,\text{г}} \rightleftharpoons \text{CO}_{,\text{г}} + 3\text{H}_{2,\text{г}}$ равновесная концентрация оксида углерода равна $0,8 \text{ моль/дм}^3$. Рассчитать константу равновесия, если исходные концентрации метана и воды соответственно равны $2,5$ и 3 моль/дм^3 . Ответ: $K = 2,95$.

96. При некоторой температуре в системе $2\text{CO}_{,\text{г}} + 2\text{H}_{2,\text{г}} \rightleftharpoons \text{CH}_{4,\text{г}} + \text{CO}_{2,\text{г}}$ равновесие установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/дм^3): $[\text{CO}] = 1,2$; $[\text{H}_2] = 3,6$; $[\text{CH}_4] = 1,5$; $[\text{CO}_2] = 1,5$. Рассчитайте константу равновесия этой реакции и исходные концентрации водорода и оксида углерода. Ответ: $K = 0,1$; $C(\text{CO}) = 4,2 \text{ моль/дм}^3$; $C(\text{H}_2) = 6,6 \text{ моль/дм}^3$.

97. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы: $2\text{Mg}(\text{NO}_3)_{2,\text{к}} \rightleftharpoons 2\text{MgO}_{,\text{к}} + 4\text{N}_{2,\text{г}} + \text{O}_{2,\text{г}}$; $\Delta H = 512 \text{ кДж}$.

Каким образом можно сместить равновесие в сторону прямой реакции?

98. Константы скорости реакции омыления пропилового эфира уксусной кислоты щелочью при температуре 283 К и 263 К соответственно равны $2,15$ и $4,23$. Найдите энергию активации этой реакции. Ответ: $46,7 \text{ кДж/моль}$.

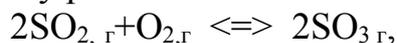
99. Константы скорости реакции первого порядка при температуре 283 К и 325 К соответственно равны $2 \cdot 10^{-2}$ и $0,38$. Найти температурный коэффициент скорости этой реакции и константу скорости реакции при температуре 303 К .

Ответ: $2,22$.

100. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции $\text{CO}_{2,\text{г}} + \text{C}_{,\text{к}} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{,\text{г}}$ к моменту, когда концентрация CO_2 станет равной $1,5 \text{ моль/дм}^3$, если исходные концентрации участвующих в реакции веществ были: $C(\text{CO}_2) = 3 \text{ моль/дм}^3$; $C(\text{CO}) = 1 \text{ моль/дм}^3$?

Ответ: $n = 2$, уменьшилась; $n = 16$, увеличилась.

101. Вычислите константу равновесия химической реакции

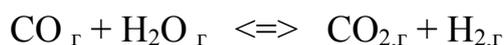


протекающей в закрытом сосуде при постоянной температуре. Начальные концентрации веществ равны (моль/дм^3): $C(\text{SO}_2) = 0,08$; $C(\text{O}_2) = 0,06$. К моменту наступления равновесия в системе остается 20% первоначального количества SO_2 . Ответ: $5,7 \cdot 10^2$.

102. Реакция выражается уравнением $4\text{HCl}_{,\text{г}} + \text{O}_{2,\text{г}} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{,\text{г}} + 2\text{Cl}_{2,\text{г}}$.

Через некоторое время после начала реакции, концентрации участвующих в ней веществ, стали (моль/дм^3): $C(\text{HCl}) = 0,85$; $C(\text{O}_2) = 0,44$; $C(\text{Cl}_2) = 0,3$. Какими были концентрации HCl и O_2 в начале реакции? Ответ: $1,45$; $0,59 \text{ моль/дм}^3$

103. Вычислите константу равновесия реакции



если начальные концентрации веществ (моль/дм³): $C(\text{CO}) = 0,01$; $C(\text{H}_2\text{O}) = 0,02$; $C(\text{H}_2) = 0,01$; $C(\text{CO}_2) = 0,01$; концентрация CO в состоянии равновесия равна $0,007$ моль/дм³. Ответ: 1,42.

104. Исходная смесь состоит из $0,3$ моль/дм³ H_2 и $0,2$ моль/дм³ N_2 . Равновесие наступит, когда прореагирует $0,24$ моль/дм³ H_2 . Вычислите константу равновесия химической реакции $3\text{H}_{2,\text{г}} + \text{N}_{2,\text{г}} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3,\text{г}}$.

Ответ: 987,6.

105. При температуре 120°C некоторая реакция заканчивается за 10 мин. Рассчитайте, через сколько минут закончилась бы эта реакция при 80°C , если температурный коэффициент равен 2,5? Ответ: 390,6 мин.

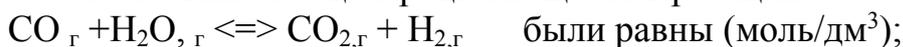


Как изменится скорость прямой и обратной реакции, если увеличить давление в 2 раза?

107. В какую сторону сместится равновесие экзотермической реакции $\text{N}_{2,\text{г}} + 3\text{H}_{2,\text{г}} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3,\text{г}}$

- при повышении температуры;
- при понижении давления в системе;
- при уменьшении концентрации аммиака? Ответ поясните.

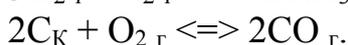
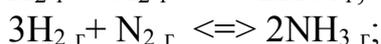
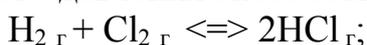
108. Начальные концентрации веществ в реакции



$C(\text{CO}) = 0,05$; $C(\text{H}_2\text{O}) = 0,06$; $C(\text{CO}_2) = 0,4$; $C(\text{H}_2) = 2$.

Вычислите концентрации всех участвующих в реакции веществ после того, как прореагировало 60 % H_2O .

109. На основании принципа Ле-Шателье определите, будет ли повышение общего давления способствовать образованию продуктов реакции



Напишите выражения констант равновесия для вышеуказанных реакций.



установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/дм³): $[\text{SO}_2] = 0,1$; $[\text{O}_2] = 0,05$; $[\text{SO}_3] = 0,9$.

Рассчитайте, как изменится скорость прямой и обратной реакции, если уменьшить объем, занимаемый газами, в два раза? Сместится ли при этом равновесие? Ответ дайте на основании расчета.

5. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

5.1. Общие теоретические положения

Раствором называется гомогенная система, образованная двумя или более веществами, которые, как правило, подразделяют на растворитель и растворенные вещества.

Растворителем называют то вещество, которое в чистом виде находится в такой же фазе, что и раствор. Для жидких растворов: если одна жидкость растворяется в другой, то растворителем обычно считается та, которой в растворе больше. Если одним из веществ раствора является вода, то, как правило, ее считают растворителем.

Одной из важнейших характеристик раствора является относительное содержание в нем растворенного вещества и растворителя, которое называется *концентрацией*. Качественно растворы делятся на *разбавленные* (с низким содержанием растворенного вещества) и *концентрированные* (с высоким содержанием растворенного вещества).

В химии общепринятыми являются следующие способы выражения концентрации:

- 1) массовая доля;
- 2) мольная доля;
- 3) молярная концентрация;
- 4) молярная концентрация эквивалентов;
- 5) молярная концентрация;
- 6) титр.

Массовая доля растворенного вещества показывает, какую часть от массы всего раствора составляет масса растворенного вещества. Массовую долю определяют, как отношение массы растворенного вещества к массе всего раствора и выражают следующим образом,

доли единицы

$$\omega_i = \frac{m_i}{m_p}$$

или %

$$\omega_{i(\%)} = \frac{m_i}{m_p} \cdot 100,$$

где ω_i – массовая доля растворенного вещества i ;

m_i – масса растворенного вещества i , г;

m_p – масса раствора, г.

Массовая доля, выраженная в *процентах*, показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 г раствора.

Масса раствора может быть найдена по известному объему и плотности следующим образом

$$m_p = \rho \cdot V_p,$$

где ρ – плотность раствора, г/мл;

V_p – объем раствора, мл.

Мольная доля растворенного вещества показывает, какую часть от общего количества вещества (моль) в растворе составляет количество растворенного вещества (моль). Мольную долю определяют по формуле

$$N_i = \frac{n_i}{n_i + n_j},$$

где N_i – мольная доля растворенного вещества i ;

n_i – количество растворенного вещества i , моль;

n_j – количество растворителя j , моль.

Аналогично, можно определить мольную долю любого вещества в растворе. Сумма мольных долей всех веществ раствора равна 1

$$\sum N_i = 1.$$

Количество вещества (моль) рассчитывают следующим образом

$$n_i = \frac{m_i}{M_i},$$

где m_i – масса вещества i , г;

M_i – молярная масса вещества i , г/моль.

Молярная концентрация (или *молярность*) показывает, какое количество растворенного вещества (моль) содержится в 1 л раствора. Молярную концентрацию определяют по формуле

$$C_{M,i} = \frac{n_i}{V_p}, \text{ моль/л,}$$

где $C_{M,i}$ – молярная концентрация растворенного вещества i ;

n_i – количество растворенного вещества i , моль;

V_p – объем раствора, л.

Например, $C_{M, HCl} = 0,1 \text{ моль/л}$ или $0,1 \text{ M}$ раствор HCl .

Молярная концентрация эквивалентов (или *эквивалентная*, или *нормальная* концентрация) показывает, какое количество моль-эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 л раствора. Молярную концентрацию эквивалентов определяют по формуле

$$C_{\text{Э},i} = \frac{n_{\text{Э},i}}{V_p}, \text{ моль-экв/л,}$$

где $C_{\text{Э},i}$ – молярная концентрация эквивалентов (или нормальность) растворенного вещества i ;

$n_{\text{Э},i}$ – количество растворенного вещества i , моль-экв;

V_p – объем раствора, л;

Например, $C_{\text{Э}, HCl} = 0,1 \text{ моль-экв/л}$ или $0,1 \text{ N}$ раствор HCl .

Количество моль-эквивалентов вещества может быть определено по формуле

$$n_{\text{Э},i} = \frac{m_i}{M_{\text{Э},i}},$$

где m_i – масса вещества i , г;

$M_{\text{Э},i}$ – молярная масса эквивалентов вещества i , г/моль-экв.

Молярная масса эквивалентов вещества рассчитывается следующим образом

$$M_{\text{Э},i} = f_{\text{Э},i} \cdot M_i = \frac{M_i}{Z_i},$$

где M_i – молярная масса вещества i , г/моль;

$f_{\text{Э},i}$ – фактор эквивалентности – число, показывающее, какую часть от реальной частицы (молекулы, атома, иона и т.д.) вещества i составляет 1 эквивалент этого вещества

$$f_{\text{Э},i} = \frac{1}{Z_i};$$

Z_i – число эквивалентности – число, показывающее, сколько эквивалентов вещества i , условно содержится в одной формульной единице вещества i ; в реакциях ионного обмена число эквивалентности равно суммарному заряду катионов (или анионов) вещества, участвующих в реакции

$$Z_i = (\text{число катионов}) \times (\text{заряд катиона}) = \\ = (\text{число анионов}) \times (\text{заряд аниона}).$$

Например: для вещества Na_3PO_4 заряд катиона Na^+ равен 1, число катионов равно 3, следовательно

$$Z_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 3 \cdot 1 = 3,$$

$$f_{\text{Э},\text{Na}_3\text{PO}_4} = \frac{1}{3}.$$

Молярная концентрация (или молярность) показывает, какое количество растворенного вещества (моль) приходится на 1 кг растворителя. Молярность определяют по формуле

$$C_{m,i} = \frac{n_i}{m_s}, \text{ моль/кг},$$

где $C_{m,i}$ – молярная концентрация растворенного вещества i ;

n_i – количество растворенного вещества i , моль;

m_s – масса растворителя, кг.

Например, $C_{m,\text{HCl}} = 0,1 \text{ моль/кг}$ или $0,1 \text{ м}$ раствор HCl .

Титр показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 1 мл раствора. Титр определяют по формуле или T

$$T_i = \frac{m_i}{V_p}, \text{ г/мл},$$

где T_i – титр раствора вещества i ;

m_i – масса растворенного вещества i , г;

V_p – объем раствора, мл.

По известной величине одной из концентраций раствора можно рассчитать все остальные виды концентраций. Для проведения такого пересчета концентраций надо принять определенное количество раствора или растворителя за единицу (или другую удобную для расчета величину), а затем найти все необходимые характеристики раствора и величины концентраций по соответствующим формулам.

Если даны величины молярной, эквивалентной концентраций или титр, то для расчетов удобно принять объем раствора, равным 1 л (1000 мл), для молярной концентрации – массу растворителя, равную 1 кг, для массовой доли – массу раствора 100 г, а для мольной доли – сумму количества моль растворителя и растворенного вещества, равной единице.

При переходе от молярной концентрации к эквивалентной, и наоборот, следует учитывать соотношение между молярной массой соединения и молярной массой его эквивалента. Молярная масса эквивалента вещества меньше его

молярной массы в Z (число эквивалентности) раз. Поэтому эквивалентная концентрация вещества больше его молярной концентрации во столько же раз

$$C_{\text{Э},i} = C_{M,i} \cdot Z_i.$$

Например, для растворов соединений типа HCl , KOH и других, у которых молярная масса эквивалентов совпадает с молярной массой (т. к. $Z_i = 1$), молярная и эквивалентная концентрации численно равны. Для соединений типа $CaCl_2$, H_2SO_4 и других, у которых молярная масса эквивалента в 2 раза меньше, чем молярная масса (т. к. $Z_i = 2$), эквивалентные концентрации растворов этих веществ будут в 2 раза выше, чем молярные.

Для перехода от содержания вещества в массовых долях к молярным и эквивалентным концентрациям и обратно необходимо учитывать плотность растворов для определения их масс или объемов.

Рассмотрим пример вычислений, связанных с пересчетом концентрации растворов из одних способов выражения в другие.

ПРИМЕР 1.

Для 3Н раствора фосфорной кислоты (H_3PO_4) (или раствора с эквивалентной концентрацией 3 моль-экв/л) и плотностью 1,1 г/мл вычислить молярную и моляльную концентрации, массовую долю, мольные доли растворенного вещества и растворителя, а также титр.

РЕШЕНИЕ.

По условию дана эквивалентная концентрация $C_{\text{Э},H_3PO_4} = 3$ моль-экв/л.

Это означает, что в 1 л раствора содержится 3 моль-эквивалента растворенного вещества. Следовательно, для пересчета концентраций удобно принять

$$V_p = 1 \text{ л} = 1000 \text{ мл}.$$

Рассчитаем остальные параметры данного раствора

$$m_p; n_{\text{Э},H_3PO_4}; m_{H_3PO_4}; m_{H_2O}; n_{H_3PO_4}; n_{H_2O}.$$

1) Определим массу раствора, зная его объем и плотность

$$m_p = V_p \cdot \rho = 1000 \cdot 1,1 = 1100 \text{ г}.$$

2) Определим количество моль-эквивалентов растворенного вещества, используя формулу для расчета данной по условию задачи концентрации

$$C_{\text{Э},H_3PO_4} = \frac{n_{\text{Э},H_3PO_4}}{V_p},$$

откуда

$$n_{\text{Э},H_3PO_4} = C_{\text{Э},H_3PO_4} \cdot V_p = 3 \cdot 1 = 3 \text{ моль-экв}.$$

3) Рассчитаем массу растворенного вещества, зная количество моль-эквивалентов в растворе

$$m_{H_3PO_4} = n_{\text{Э},H_3PO_4} \cdot M_{\text{Э},H_3PO_4},$$

$$\text{где } M_{\text{Э},H_3PO_4} = \frac{M_{H_3PO_4}}{Z_{H_3PO_4}} = \frac{1 \cdot 3 + 31 + 16 \cdot 4}{3 \cdot 1} = \frac{98}{3} = 32,667 \text{ г/моль-экв},$$

$$\text{тогда } m_{H_3PO_4} = 3 \cdot 32,667 = 98 \text{ г}.$$

4) Определим массу растворителя (воды), зная массу раствора и растворенного вещества

$$m_p = m_{H_3PO_4} + m_{H_2O},$$

$$\text{откуда } m_{H_2O} = m_p - m_{H_3PO_4} = 1100 - 98 = 1002 \text{ г} = 1,002 \text{ кг.}$$

5) Рассчитаем количество растворенного вещества (моль) по известному количеству моль-эквивалентов

$$n_{H_3PO_4} = \frac{n_{\Delta, H_3PO_4}}{Z_{H_3PO_4}} = \frac{3}{3} = 1 \text{ моль},$$

или рассчитаем *другим способом* – по известной массе растворенного вещества

$$n_{H_3PO_4} = \frac{m_{H_3PO_4}}{M_{H_3PO_4}} = \frac{98}{98} = 1 \text{ моль.}$$

6) Определим количество вещества растворителя (моль), зная массу растворителя (воды)

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{1002}{1 \cdot 2 + 16} = \frac{1002}{18} = 55,667 \text{ моль.}$$

7) Определим требуемые по условию задачи концентрации раствора, подставляя найденные параметры раствора в соответствующие формулы

$$C_{M, H_3PO_4} = \frac{n_{H_3PO_4}}{V_p} = \frac{1}{1} = 1 \text{ моль/л.}$$

Значение молярной концентрации может быть определено другим способом: по известному значению нормальной концентрации (C_{Δ, H_3PO_4}) и эквивалентному числу ($Z_{H_3PO_4}$)

$$C_{M, H_3PO_4} = \frac{C_{\Delta, H_3PO_4}}{Z_{H_3PO_4}} = \frac{3}{3} = 1 \text{ моль/л.}$$

$$C_{m, H_3PO_4} = \frac{n_{H_3PO_4}}{m_{H_2O(\text{кг})}} = \frac{1}{1,002} = 1 \text{ моль/кг.}$$

$$\omega_{H_3PO_4} = \frac{m_{H_3PO_4}}{m_p} \cdot 100 = \frac{98}{1100} \cdot 100 = 8,9\%.$$

$$N_{H_3PO_4} = \frac{n_{H_3PO_4}}{n_{H_3PO_4} + n_{H_2O}} = \frac{1}{1 + 55,667} = 0,018;$$

$$N_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_3PO_4} + n_{H_2O}} = \frac{55,667}{1 + 55,667} = 0,982$$

или *другим способом*

$$N_{H_2O} = 1 - N_{H_3PO_4} = 1 - 0,018 = 0,982.$$

$$T_{H_3PO_4} = \frac{m_{H_3PO_4}}{V_{p(\text{мл})}} = \frac{98}{1000} = 0,098 \text{ г/мл.}$$

Ответ: $C_{M, H_3PO_4} = 1 \text{ моль/л}$; $C_{m, H_3PO_4} = 1 \text{ моль/кг}$;

$$\omega_{H_3PO_4} = 8,9\%; N_{H_3PO_4} = 0,018; N_{H_2O} = 0,982; T_{H_3PO_4} = 0,098 \text{ г/мл.}$$

ПРИМЕР 2.

Сколько см³ 96%-ного (по массе) раствора серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ потребуется для приготовления 2 дм³ 0,25 М раствора?

РЕШЕНИЕ.

1) Найдем массу серной кислоты, содержащейся в 2 дм³ 0,25 М раствора (С_м=0,25 моль/ дм³)

$$C_m = n/V = m(\text{в-ва})/M(\text{в-ва}) \cdot V(\text{р-ра}).$$

Отсюда

$$m(\text{в-ва}) = C_m \cdot V(\text{р} - \text{ра}) \cdot M.$$

$$m(\text{в-ва}) = 0,25 (\text{моль/дм}^3) \cdot 2(\text{дм}^3) \cdot 98(\text{г/моль}) = 49(\text{г}).$$

2) Найдем массу 96%-ного раствора H₂SO₄, содержащего столько же серной кислоты:

$$\omega = m(\text{в-ва}) \cdot 100\% / m(\text{р-ра}).$$

Отсюда

$$m(\text{р-ра}) = m(\text{в-ва}) \cdot 100\% / \omega$$

$$m(96\text{-ного р-ра}) = 49 / 0,96 = 51(\text{г})$$

или по пропорции

$$49\text{г H}_2\text{SO}_4 - 96\%$$

$$m(\text{р-ра}) - 100\%$$

$$m(\text{р-ра}) = 49 \cdot 100 / 96 = 51(\text{г}).$$

3) Найдем объем 96%-ного раствора серной кислоты массой 51 г.

$$V(\text{р} - \text{ра}) = m(\text{р-ра}) / \rho = 51,0(\text{г}) / 1,84(\text{г/ см}^3) = 27,7(\text{см}^3).$$

Итак, для приготовления 2 см³ 0,25 М раствора серной кислоты потребуется 28 см³ раствора с массовой долей H₂SO₄ 96%.

5.2. Контрольные задания (111-130)

111. Плотность 5 %-го раствора карбоната калия равна 1,04г/см³. Вычислите молярную, нормальную, моляльную концентрации этого раствора.

112. Сколько см³ 30 %-го раствора (по массе) фосфорной кислоты плотностью 1,3 г/см³ потребуется для приготовления 100 см³ 0,6 н раствора?

113. Какую массу столового уксуса с массовой долей уксусной кислоты 9% можно приготовить из 90 г раствора с массовой долей уксусной кислоты 80%? Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора, если его плотность принять равной 1 г/см³.

114. В 400 см³ воды растворили 20 г нитрата кальция. Получился раствор плотностью 1,06 г/см³. Вычислите массовую долю, моляльную, нормальную концентрации и титр раствора.

115. Какой объем 50 %-го раствора КОН плотностью 1,54г/см³ требуется для приготовления 3 дм³ 0,1 н раствора?

116. В 200 см³ раствора содержится 8 г фосфата калия. Плотность полученного раствора 1,04 г/см³. Вычислите молярную, нормальную концентрации и молярную долю фосфата калия.

117. Титр раствора карбоната натрия равен $0,053 \text{ г/см}^3$. Вычислите массовую долю, молярную и моляльную концентрации раствора, если плотность раствора равна $1,06 \text{ г/см}^3$.

118. Вычислите нормальную, молярную концентрации и титр $1,5 \text{ М}$ раствора уксусной кислоты, если плотность раствора $1,05 \text{ г/см}^3$

119. К 500 см^3 10% -го раствора гидроксида калия плотностью $1,09 \text{ г/см}^3$ прибавили 1 дм^3 5% -го раствора плотностью $1,05 \text{ г/см}^3$. Объем смеси довели до 2 дм^3 . Вычислите молярную концентрацию и титр полученного раствора.

120. Вычислите массовую долю, молярную, нормальную концентрации и титр раствора фосфорной кислоты, полученного при растворении 36 г кислоты в 560 см^3 воды, если плотность его $1,03 \text{ г/см}^3$.

121. Имеется $0,1 \text{ М}$ раствор нитрата меди (II) плотностью $1,04 \text{ г/см}^3$. Вычислите массовую и мольную доли, молярную и нормальную концентрации раствора.

122. Какой объем 63% -го раствора плотностью $1,5 \text{ г/см}^3$ требуется для приготовления 500 см^3 $0,2 \text{ Н}$ раствора азотной кислоты?

123. Вычислите молярную, нормальную и молярную концентрации 20% -го раствора (по массе) сульфата меди (II), если плотность раствора равна $1,07 \text{ г/см}^3$.

124. Имеется $0,6 \text{ н}$ раствор нитрата алюминия плотностью $1,05 \text{ г/см}^3$. Вычислите массовую долю, мольную долю, молярную и молярную концентрации.

125. В 300 см^3 раствора содержится 8 г сульфата калия, плотность раствора $1,04 \text{ г/см}^3$. Вычислите нормальную, молярную концентрации и мольную долю сульфата калия.

126. Вычислите молярную и молярную концентрации 20% -го раствора (по массе) азотной кислоты плотностью $1,1 \text{ г/см}^3$. Какова масса кислоты, содержащейся в 3 дм^3 этого раствора?

127. Титр раствора сульфата железа (III) равен $0,1 \text{ г/см}^3$. Вычислите массовую долю, мольную долю, нормальную и молярную концентрации, если плотность раствора $1,08 \text{ г/см}^3$.

128. К 1 дм^3 30% -го раствора гидроксида натрия плотностью $1,32 \text{ г/см}^3$ прибавили 2 дм^3 воды. Получился раствор плотностью $1,05 \text{ г/см}^3$. Вычислите массовую долю, молярную и молярную концентрации полученного раствора.

129. Какой объем 96% -го раствора (по массе) серной кислоты плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ потребуется для приготовления 2 дм^3 $0,5 \text{ М}$ раствора?

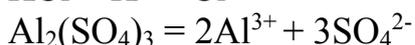
130. В 100 см^3 воды растворено 4 г фосфата натрия. Получился раствор плотностью $1,1 \text{ г/см}^3$. Вычислите молярную, нормальную, молярную концентрации полученного раствора.

6. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

6.1. Электролиты. Электролитическая диссоциация

Вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток, называются *электролитами*. При растворении в воде и ряде неводных растворителей свойства электролитов проявляют соли, кислоты и основания.

При расплавлении или растворении в *полярном* растворителе молекулы электролитов распадаются (диссоциируют) на положительно и отрицательно заряженные ионы



Положительно заряженные ионы называются *катионами*; к ним относятся, например, ионы водорода и металлов. Отрицательно заряженные ионы называются *анионами*; к ним принадлежат ионы кислотных остатков и гидроксид-ионы.

Схема процесса диссоциации зависит от структуры растворяющегося вещества в безводном состоянии. Наиболее типичны случаи растворения кристаллов с ионной структурой и веществ, состоящих из полярных молекул.

При растворении кристалла соли ионы, расположенные на его поверхности, притягивают к себе полярные молекулы растворителя (например, воды), которые при этом испытывают толчки со стороны других молекул, находящихся в движении. Этих толчков вместе с тепловыми колебаниями ионов в кристалле вполне достаточно для отделения ионов от кристалла и перехода их в раствор. Перешедшие в раствор ионы связаны с молекулами растворителя (например, воды) и образуют сольваты (гидраты, если растворитель – вода).

Процесс молекулярной диссоциации происходит вследствие химического взаимодействия между молекулами растворяемого вещества и молекулами растворителя с образованием сольватированной молекулы. Образующийся сольват диссоциирует на сольватированные ионы. Распасться на ионы могут только молекулы, имеющие химическую связь с достаточно высокой степенью ионности. Полярность связи способствует эффективному межмолекулярному взаимодействию молекул растворителя и электролита. Распаду электролита на ионы способствуют *ионизирующие* растворители. К ним относятся вода, уксусная кислота, этиловый спирт, жидкие аммиак и фтористый водород, ацетонитрил (эти растворители обладают высоким значением относительной диэлектрической проницаемости). Ионизирующими растворителями являются жидкости с высокополярными молекулами.

Таким образом, в результате диссоциации всегда образуются не свободные ионы, а соединения ионов с молекулами растворителя. Но в уравнениях диссоциации обычно пишут формулы ионов, а не их сольватов или гидратов (для упрощения), к тому же число молекул растворителя, связанных с ионом, изменяется в зависимости от концентрации раствора и других условий.

Вещества могут распадаться на ионы и при расплавлении, если энергии теплового движения оказывается достаточно для разрыва полярных связей.

Следовательно, *электролитическая диссоциация* – это процесс распада молекул веществ на ионы под действием полярных молекул растворителя, а также при их расплавлении.

Таким образом, при растворении в полярном растворителе или расплавлении катионы и анионы вещества получают возможность свободно перемещаться и проводить электрический ток. *Электролит* проводит электрический ток в результате того, что направленное перемещение его ионов создает поток электрических зарядов. Таким образом, пропускание электрического тока через электролит сопровождается переносом вещества. В веществах с электронной проводимостью поток заряда обусловлен потоком электронов, а не перемещением ионов. Поэтому пропускание электрического тока через проводники с электронной проводимостью не сопровождается переносом вещества. Растворы электролитов являются ионными проводниками (проводниками второго рода).

Степень диссоциации. Сила электролитов

В растворах электролитов наблюдаются отклонения от законов Рауля и Вант-Гоффа. Аррениус объяснил этот факт тем, что лишь часть электролита диссоциирует в растворе на ионы и ввел понятие степени диссоциации.

Степенью диссоциации α электролита называется отношение числа его молекул, распавшихся в данном растворе на ионы, к общему числу молекул растворенного электролита:

$$\alpha = \frac{C_{v(дис.)}}{C_v},$$

где $C_{v(дис.)}$ – молярная концентрация молекул, продиссоциировавших на ионы;

C_v – молярная концентрация вещества, взятого для приготовления раствора.

Степень диссоциации обычно определяется экспериментально (по электропроводности 0,1Н раствора при 25 °С) и выражается в долях единицы или процентах.

По степени диссоциации в растворах все электролиты делятся на три группы – сильные, средней силы и слабые. К *сильным электролитам* относят соединения, у которых степень диссоциации $\alpha > 30\%$. При $\alpha < 3\%$ электролиты считаются *слабыми*. Электролиты средней силы диссоциируют частично и имеют степень диссоциации α от 3% до 30%. Ниже приведены примеры сильных и слабых электролитов.

<i>Слабые электролиты, $\alpha < 3\%$</i>	<i>Сильные электролиты, $\alpha > 30\%$</i>
1. <u>Кислоты</u> : HF, HCN, HNO ₂ , HCOOH, H ₂ C ₂ O ₄ , H ₂ S, H ₂ CO ₃ , H ₂ SiO ₃ , H ₃ BO ₃ , H ₃ PO ₄ 2. Все <u>труднорастворимые основания</u> : Cu(OH) ₂ , Zn(OH) ₂ , Fe(OH) ₂ , Al(OH) ₃ и т.д., а также раствор аммиака NH ₄ OH	1. <u>Кислоты</u> : HCl, HBr, HI, HNO ₃ , HMnO ₄ , HClO ₄ , H ₂ SO ₄ , H ₂ CrO ₄ , H ₂ Cr ₂ O ₇ 2. Все <u>щелочи</u> : LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH) ₂ , Sr(OH) ₂ , Ba(OH) ₂ 3. <u>Почти все растворимые соли</u>

Классификация электролитов по степени диссоциации условна. Условность объясняется тем, что α сильно зависит от *концентрации* раствора и при его сильном или бесконечном разбавлении увеличение степени диссоциации произойдет настолько, что вещество перейдет из группы слабых в разряд средних и даже сильных электролитов. Одно и то же вещество в одном растворе проявляет свойства сильного, а в другом - слабого электролита. Например, хлорид лития и иодид натрия, имеющие ионную кристаллическую решетку, в водных растворах – сильные электролиты, а при растворении в уксусной кислоте или в ацетоне эти вещества являются слабыми электролитами.

При повышении температуры увеличивается кинетическая энергия движения всех частиц в растворе и в молекуле электролита. Это приводит к более эффективному разрыву молекул на ионы, т.е. увеличению степени диссоциации электролита.

Таким образом, степень диссоциации электролита зависит от природы электролита и растворителя, от концентрации и температуры раствора.

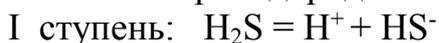
Свойства кислот, оснований и солей с точки зрения теории электролитической диссоциации

Сванте Август Аррениус на основании созданной им теории электролитической диссоциации дал определения кислотам, основаниям и солям – важнейшим классам неорганических соединений.

Кислоты – это электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только катионы водорода:



Диссоциация многоосновных кислот происходит ступенчато. Например, двухосновная сероводородная кислота диссоциирует в две ступени:



Диссоциация многоосновной кислоты протекает, в основном, по первой ступени, по второй – незначительно. Это объясняется тем, что затрачиваемая на отрыв иона энергия минимальна при отрыве иона от нейтральной молекулы и становится больше при диссоциации по каждой следующей ступени.

Основания – это электролиты, при диссоциации которых в растворе в качестве анионов образуются только гидроксид-ионы OH⁻:



При этом многокислотные основания диссоциируют ступенчато:



Ступенчатая диссоциация кислот и оснований объясняет образование кислых и основных солей.

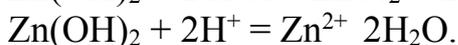
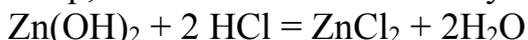
Известно, что основания взаимодействуют с кислотами и в результате такой реакции нейтрализации образуются соли. Однако существуют гидроксиды, способные вступать во взаимодействие и образовывать соли не только с кислотами, но и с основаниями. Гидроксиды, обладающие этим свойством, называются *амфотерными гидроксидами (амфолитами)*.

Явление амфотерности объясняется тем, что в молекулах амфотерных электролитов прочность связи между металлом и кислородом незначительно отличается от прочности связи между кислородом и водородом. Следовательно, диссоциация таких молекул возможна по местам обеих этих связей. Обозначив амфотерный электролит формулой ЭОН, его диссоциацию можно выразить схемой

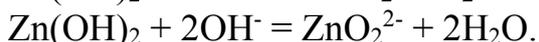
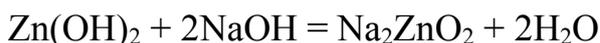


Таким образом, *амфотерные гидроксиды* – это электролиты, которые при диссоциации образуют одновременно и катионы водорода, и гидроксид – ионы.

Амфотерные электролиты обладают слабыми кислотными и основными свойствами, так как диссоциируют и по типу кислоты и по типу основания. К таким гидроксидам принадлежит гидроксид цинка. При его взаимодействии, например, с соляной кислотой получается хлорид цинка:



а при взаимодействии с гидроксидом натрия при недостатке воды - цинкат натрия:



Диссоциацию гидроксида цинка можно выразить схемой:



Типичными амфотерными соединениями являются: $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и др.

Соли – электролиты, которые при диссоциации в водных растворах образуют катионы металлов и анионы кислотных остатков. Почти все *средние* соли – сильные электролиты, и поэтому диссоциируют в одну стадию. *Кислые* соли, имеющие в своем составе катион водорода, диссоциируют ступенчато, например:



Анионы кислых солей по второй ступени диссоциируют незначительно.

Диссоциацию *основной* соли, имеющей в составе гидроксид-ионы OH^- , можно выразить уравнением:

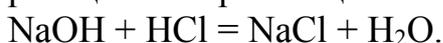


Катионы основных солей по следующим ступеням диссоциируют в незначительной степени:



6.2. Ионно-молекулярные реакции обмена между растворами электролитов

Реакции в водных растворах электролитов происходят не между молекулами, а между ионами, на которые диссоциируют молекулы электролита. Большинство этих реакций относятся к так называемым *реакциям обмена*, сущность которых сводится к соединению ионов в молекулы новых веществ. Реакции между ионами протекают в тех случаях, когда в результате их взаимодействия образуются малодиссоциированные, малорастворимые или газообразные вещества. Типичным примером и широко распространенным процессом является реакция нейтрализации кислоты щелочью:



Она сводится к реакции между ионами:



Результатом её является образование воды – очень слабого электролита.

Составление ионно-молекулярных уравнений по молекулярным уравнениям

Чтобы изобразить *сокращённое ионно-молекулярное уравнение*, надо:

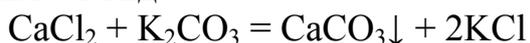
- составить молекулярное уравнение реакции;
- формулы растворимых сильных электролитов записать в виде тех ионов, на которые они диссоциируют в растворе, а формулы слабых электролитов, веществ, выпадающих в осадок – в исходном, молекулярном виде; полученное уравнение называют *полным ионно-молекулярным*;
- исключить из обеих частей полного ионно-молекулярного уравнения одинаковое количество одноимённых ионов;
- записать сокращённое ионно-молекулярное уравнение в окончательном виде.

ПРИМЕР 1

Составьте молекулярное и сокращённое ионно-молекулярное уравнения взаимодействия в растворе хлорида кальция и карбоната калия.

РЕШЕНИЕ.

Молекулярная схема реакции между хлоридом кальция и карбонатом калия имеет вид

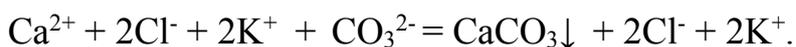


Соли CaCl_2 и K_2CO_3 , как сильные электролиты, находятся в растворе в виде ионов Ca^{2+} , Cl^- , K^+ и CO_3^{2-} .

При смешивании растворов этих солей ионы Cl^- и K^+ не образуют молекул (KCl – сильный электролит) и остаются свободными в растворе.

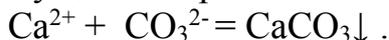
Ионы Ca^{2+} , соединяясь с ионами CO_3^{2-} , образуют труднорастворимый карбонат кальция CaCO_3 , выпадающий в осадок.

Составляем полное ионно-молекулярное уравнение



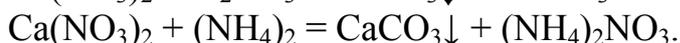
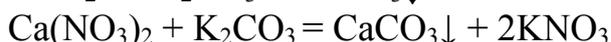
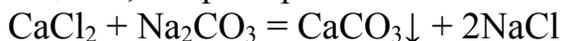
Исключаем из обеих частей ионно-молекулярного уравнения равное число одинаковых ионов - 2Cl^- и 2K^+ .

Сущность происходящей реакции выражается уравнением



Это и есть *сокращенное ионно-молекулярное* уравнение реакции между CaCl_2 и K_2CO_3 . Ионы Cl^- и K^+ не указываются в сокращенном ионно-молекулярном уравнении, так как они не участвуют в реакции.

Этим уравнением можно выразить взаимодействие в растворах ряда других веществ, например



Во всех этих случаях происходит один и тот же процесс – соединение ионов Ca^{2+} с ионами CO_3^{2-} .

Таким образом, молекулярное уравнение отражает лишь внешнюю сторону явлений и свойств участвующих в реакции веществ, а сокращенное ионно-молекулярное уравнение раскрывает внутреннюю сторону явлений, которая характеризуется устойчивыми и постоянными свойствами и связями, закономерными для многих веществ. Познание сущности реакций дает возможность предвидеть результаты взаимодействия веществ и, наоборот, подбирать исходные вещества для получения того или иного соединения.

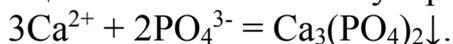
Составление молекулярных уравнений по сокращенным ионно-молекулярным

Чтобы составить молекулярное уравнение по сокращенному ионно-молекулярному, нужно определить, какой сильный электролит соответствует каждому иону, так как ионы в этих уравнениях – «остатки» сильных электролитов.

Для этого необходимо к ионам левой части уравнения приписать ионы противоположного знака так, чтобы они образовывали сильный электролит. Затем такие же ионы и в том же количестве записать в правой части уравнения, после чего объединить ионы в соответствующие молекулы.

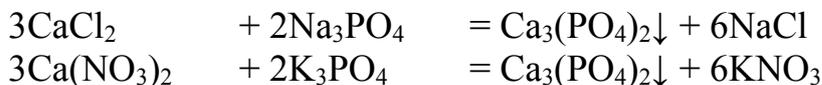
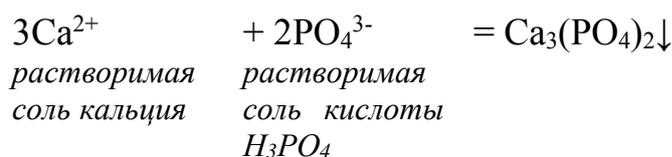
ПРИМЕР 2.

Составьте два молекулярных уравнения, которые выражаются следующим сокращенным ионно-молекулярным уравнением:



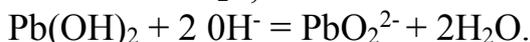
РЕШЕНИЕ.

В левой части данного сокращенного ионно-молекулярного уравнения указаны ионы, образующиеся при диссоциации сильных электролитов. Следовательно, при составлении молекулярных уравнений следует подобрать сильные электролиты, которые в своем составе содержат эти ионы.



6.3. Контрольные задания (131-150)

131. Составьте по два молекулярных уравнения, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:

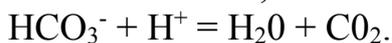
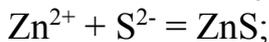
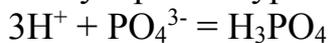


132. При добавлении к раствору $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ по каплям раствора KOH образуется осадок, который в избытке щелочи растворяется. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

133. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между:

а) MgSO_4 и BaCl_2 ; б) $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и HNO_3 ; в) NH_4OH и HCl ;

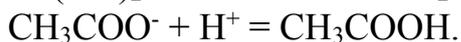
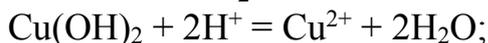
134. Составьте по два молекулярных уравнения, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



135. К раствору, содержащему AlCl_3 и MgCl_2 , прилит избыток щелочи KOH . Каков состав образующегося осадка? Ответ подтвердите составлением молекулярных и ионно-молекулярных уравнений.

136. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между; а) NH_4Cl и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; б) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и KOH ; в) Na_2SO_4 и HCl .

137. Составьте по два молекулярных уравнения, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями:



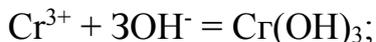
138. Какие из веществ: $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2SO_4 , BaO могут взаимодействовать с избытком гидроксида натрия? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения возможных реакций.

139. Какие из веществ: BaCl_2 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, HNO_3 могут взаимодействовать с серной кислотой? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения возможных реакций,

140. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между:

а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и HCl ; б) BaCl_2 и Na_2CO_3 ; в) $\text{Al}(\text{OH})_3$ и избытком $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

141. Составьте по два молекулярных уравнения, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями:



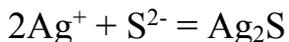
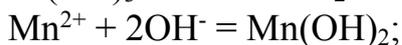
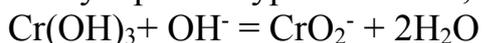
142. Какие из веществ: MnSO_4 , FeCl_3 , Na_2CO_3 могут взаимодействовать с сульфидом калия? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения возможных реакций.

143. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между:

а) AlCl_3 и NH_4OH ; б) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и H_2S ; в) $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и избытком NaOH .

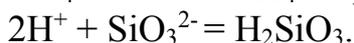
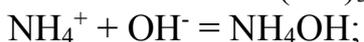
144. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) Na_2S и HCl ; б) AgNO_3 и NaI ; в) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и избытком KOH .

145. Составьте по два молекулярных уравнения, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями;



146. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакции взаимодействия в растворах между: а) AgNO_3 и H_2S ; б) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и KOH ; в) $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и избытком NaOH .

147. Составьте по два молекулярных уравнения, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



148. Можно ли приготовить раствор, содержащий одновременно следующие пары веществ:

а) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и KOH

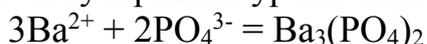
б) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и NaOH

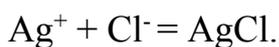
в) CH_3COOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$?

Ответ обоснуйте. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения возможных реакций.

149. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) H_2SO_4 и KOH ; б) FeS и HCl ; в) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и избытком NaOH .

150. Составьте по два молекулярных уравнения, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:





6.4. Гидролиз солей

6.4.1. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Молекулы воды в незначительной степени диссоциируют:



При диссоциации абсолютно чистой воды концентрации ионов H^+ и OH^- равны. Установлено, что при 298 К $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/ дм³.

Произведение $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ называется **ионным произведением воды** $K_{\text{H}_2\text{O}}$, которое численно равно 10^{-14} (при 298 К). При увеличении температуры $K_{\text{H}_2\text{O}}$ значительно возрастает.

Для более удобной записи характеристики среды введено понятие **водородного показателя** рН, который равен десятичному логарифму концентрации водородных ионов, взятому с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Значения концентраций водородных ионов, гидроксид-ионов и рН в зависимости от реакции среды представлены в табл. 6.1:

Таблица 6.1

Значения концентраций водородных ионов, гидроксид-ионов и рН в зависимости от реакции среды (при 298 К)

Среда	$\text{C}(\text{H}^+)$, моль/ дм ³	$\text{C}(\text{OH}^-)$, моль/ дм ³	рН
Кислая	$>10^{-7}$	$<10^{-7}$	<7
Нейтральная	10^{-7}	10^{-7}	7
Щелочная	$<10^{-7}$	$>10^{-7}$	>7

6.4.2. Понятие о гидролизе. Типы гидролиза солей

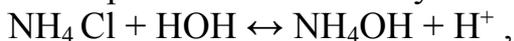
Тип гидролиза зависит от природы кислоты и основания, образующих соль.

Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой

При гидролизе таких солей с ионами OH^- связываются катионы соли. Рассмотрим гидролиз раствора хлорида аммония – соли, образованной слабым основанием NH_4OH и сильной кислотой HCl . В растворе хлорид аммония диссоциирует на ионы:

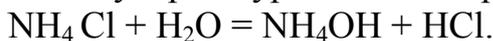


Хлорид-ионы с ионами H^+ молекул воды не взаимодействуют, поэтому гидролиз протекает по катиону:

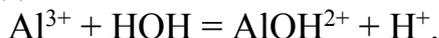


т.е. гидролиз обуславливается образованием *слабого электролита* NH_4OH , в результате чего равновесие смещается в сторону накопления ионов H^+ , поэтому реакция среды кислая – $\text{pH} < 7$.

Молекулярное уравнение гидролиза данной соли:



Гидролиз солей, образованных слабыми многокислотными основаниями и сильными кислотами, протекает ступенчато, обычно с образованием основной соли. При нагревании или разбавлении гидролиз усиливается и может дойти до образования основания. Например, при гидролизе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ионы Al^{3+} с ионами OH^- дают катионы AlOH^{2+} :



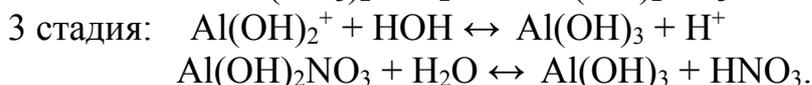
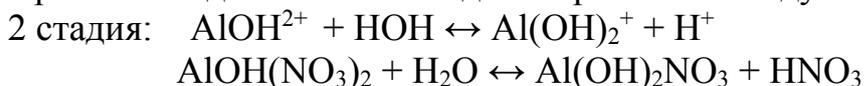
Как видно из ионного уравнения, при гидролизе происходит накопление ионов водорода, следовательно, раствор приобретает кислую реакцию – $\text{pH} < 7$.

Молекулярное уравнение первой стадии гидролиза соли $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$:



основная соль

Протекание дальнейших стадий выражается следующими уравнениями:



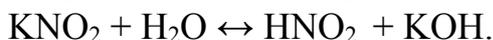
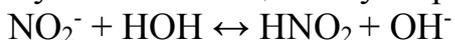
Усиление гидролиза при нагревании объясняется тем, что с повышением температуры значительно увеличивается степень диссоциации воды, т.е. увеличивается концентрация ионов H^+ и OH^- .

Таким образом, гидролиз по катиону идет, если соль образована слабым основанием и сильной кислотой.

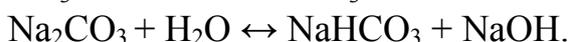
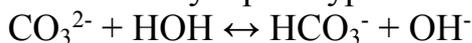
Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием

Гидролиз по аниону идет, если соль образована катионом сильного основания и анионом слабой кислоты.

Например, соль KNO_2 в растворе находится в виде ионов K^+ и NO_2^- . Ионы K^+ не могут соединиться с ионами OH^- , т.к. KOH – сильное основание. HNO_2 – слабая кислота, поэтому часть ионов NO_2^- соединится с ионами H^+ воды, образуя HNO_2 . Вследствие этого в растворе появляется избыток гидроксид-ионов, что обуславливает щелочную среду – $\text{pH} > 7$:

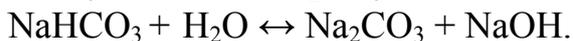
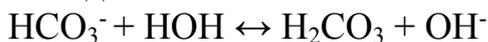


Водные растворы солей, образованных многоосновными кислотами и сильными основаниями, гидролизуются ступенчато с образованием кислых солей. Например, соль Na_2CO_3 при растворении в воде образует ионы Na^+ и CO_3^{2-} . При этом ионы CO_3^{2-} соединяются с ионами H^+ воды, образуя ионы HCO_3^- . Ионное и молекулярное уравнения первой стадии гидролиза:



кислая соль

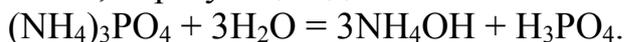
2 стадия:



Раствор соли карбоната натрия имеет щелочную среду, $\text{pH} > 7$.

Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой

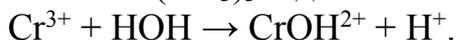
В растворах солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, гидролиз протекает по аниону и по катиону. Механизм гидролиза и последовательность описания его те же, что и в 1-ом и во 2-ом случаях гидролиза. При этом типе гидролиза образуются два слабых электролита, поскольку в гидролизе участвуют оба иона соли. Гидролиз таких солей протекает, как правило, необратимо и в одну стадию независимо от основности и кислотности кислоты и основания, образующих данные соли:



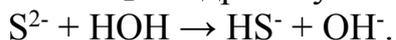
В зависимости от соотношения констант диссоциации кислоты и основания, образующихся в ходе гидролиза, растворы солей такого типа могут иметь слабокислую или слабощелочную среду, т.е. pH в таких растворах ≈ 7 . Например, $K_{\text{дисс.}\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_{\text{дисс.}\text{HCN}} = 7,9 \cdot 10^{-11}$. Раствор цианида аммония будет иметь слабощелочную реакцию: константа диссоциации гидроксида аммония больше, чем у синильной кислоты.

При смешивании растворов солей, одна из которых гидролизуеться по катиону, а другая – по аниону, происходит взаимное усиление гидролиза каждой соли. Гидролиз солей протекает необратимо до конца с образованием слабого основания и слабой кислоты. Так, при взаимодействии в растворе $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и K_2S выпадает осадок гидроксида хрома (III) и образуется H_2S .

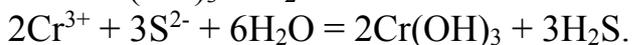
Рассмотрим механизм взаимного усиления гидролиза данных солей. Гидролиз соли $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ идет по катиону Cr^{3+} :



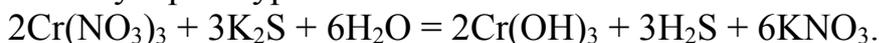
Соль K_2S гидролизуеться по аниону S^{2-} :



Ионы H^+ и OH^- образуют молекулу слабого электролита H_2O , ионное равновесие каждой соли сдвигается вправо и гидролиз солей идет до конца с образованием $Cr(OH)_3$ и H_2S :



Молекулярное уравнение:



Соли, образованные катионами сильных оснований и анионами сильных кислот, не гидролизуются, так как ни один из ионов соли не взаимодействует с ионами H^+ и OH^- воды, т.е. не образуется слабого электролита. Ионное равновесие воды не нарушается. Водные растворы такого типа солей имеют нейтральную среду ($pH = 7$). Например, соль $NaCl$ образована сильным основанием $NaOH$ и сильной кислотой HCl :



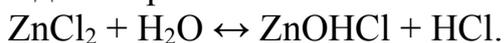
+



$NaOH$ и HCl – сильные электролиты

Среда раствора соли $NaCl$ – нейтральная, $pH = 7$.

Гидролиз соли – обратимый процесс. При обратимом гидролизе в растворе соли устанавливается динамическое равновесие, и в соответствии с принципом Ле-Шателье-Брауна можно сместить его положение в ту или иную сторону введением в раствор кислоты или основания. Например, в растворе хлорида цинка наблюдается равновесие:

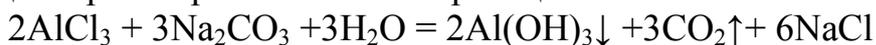


Добавление некоторого количества соляной кислоты смещает равновесие влево, при этом гидролиз подавляется. В случае

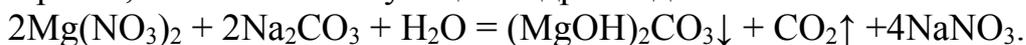


Это же самое происходит при добавлении щелочи.

По этой же причине удаление одного из продуктов из сферы реакции в виде труднорастворимого осадка или газа способствует усилению гидролиза. Обычно это приводит к полному разложению соли водой: сульфиды, сульфаты, карбонаты некоторых металлов (Mg , Zn , Al , Cr , Fe и др.) невозможно получить в водном растворе по обменной реакции:



При этом часто возможно образование основных солей, если они менее растворимы, чем соответствующие гидроксиды:



Гидролиз усиливается при разбавлении растворов солей.

На состояние равновесия гидролиза влияют температура, добавки посторонних веществ. Если в реакции не участвуют газообразные вещества, практически не влияет давление.

Реакция гидролиза эндотермическая, поэтому повышение температуры смещает равновесие в системе вправо, степень гидролиза возрастает. Добавки посторонних веществ могут влиять на положение равновесия в том случае, когда эти вещества реагируют с одним из участников реакции (например, образовывать малорастворимые соединения).

6.5. Контрольные задания (151-170)

151. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: K_2S и K_2Se . Почему?

152. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: Na_2S или Na_2SO_4 . Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

153. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей K_2CO_3 , $MnSO_4$, K_2SO_4 . Какое значение pH (>7 , <7) имеют растворы этих солей?

154. При смешивании растворов Na_2CO_3 и $Al_2(SO_4)_3$ каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения совместного гидролиза указанных солей.

155. К раствору $CuSO_4$ добавили следующие вещества: а) HCl , б) $NaOH$. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соли и объясните, в каком случае происходит усиление гидролиза и почему.

156. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: CH_3COONa или $NaNO_2$? Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

157. Какие из следующих солей подвергаются гидролизу: K_2SiO_3 , $Cr_2(SO_4)_3$, $BaCl_2$? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH (>7 , <7) имеют растворы этих солей?

158. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения совместного гидролиза, происходящего при смешивании растворов $(NH_4)_2S$ и $CrCl_3$. Каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты.

159. К раствору $ZnCl_2$ добавили следующие вещества: а) H_2SO_4 , б) KOH . Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соли и объясните, в каком случае происходит усиление гидролиза и почему.

Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

160. К раствору $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ добавили следующие вещества: а) HCl , б) NaOH . Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соли и объясните, в каком случае происходит усиление гидролиза и почему.

161. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения совместного гидролиза, происходящего при смешивании растворов K_2S и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты,

162. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: Na_2CO_3 или NaHCO_3 ? Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

163. Какие из солей подвергаются гидролизу: Na_2S , ZnSO_4 , KBr ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH (>7 , <7) имеют растворы этих солей?

164. К раствору $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ добавили следующие вещества: а) H_2SO_4 , б) KOH . Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соли и объясните, в каком случае происходит усиление гидролиза и почему.

165. При смешивании растворов K_2CO_3 и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения совместного гидролиза указанных солей.

166. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей CuSO_4 , KCl , Na_3PO_4 . Какое значение pH (>7 , <7) имеют растворы этих солей?

167. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: KCN или KF . Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

168. К раствору K_2CO_3 добавили следующие вещества: а) HCl , б) NaOH . Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соли и объясните, в каком случае происходит усиление гидролиза и почему?

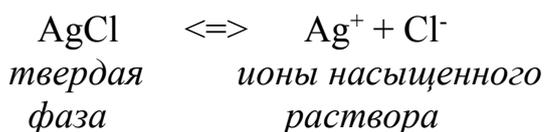
169. Какие из солей подвергаются гидролизу: NiCl_2 , K_2SO_4 , NaNO_3 ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH (>7 , <7) имеют растворы этих солей?

170. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения совместного гидролиза, происходящего при смешивании растворов Na_2S и AlCl_3 . Каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты.

7. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

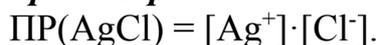
7.1. Общие теоретические положения

В насыщенном растворе малорастворимого электролита устанавливается гетерогенное равновесие между твердой фазой и ионами, образующимися при частичном растворении осадка, например

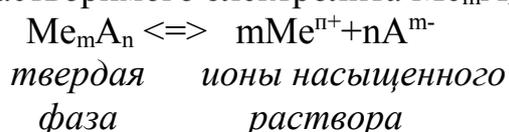


Для оценки такого равновесного состояния вводится величина - **произведение растворимости**, обозначаемое **ПР**.

В насыщенном растворе малорастворимого электролита, произведение молярных концентраций ионов, возведенных в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при данной температуре и называется **произведением растворимости**.



В общем виде для малорастворимого электролита Me_mA_n , диссоциирующего по схеме:



Произведение растворимости определяется выражением:

$$\text{ПР}(\text{Me}_m\text{A}_n) = [\text{Me}^{n+}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n,$$

где $[\text{Me}^{n+}]$ – равновесная молярная концентрация катиона в насыщенном растворе, моль/дм³;

$[\text{A}^{m-}]$ – равновесная молярная концентрация аниона в насыщенном растворе, моль/дм³;

m, n – стехиометрические коэффициенты.



Вычисление произведения растворимости малорастворимого электролита

ПРИМЕР 1.

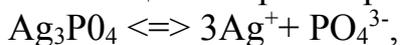
Растворимость Ag_3PO_4 в воде при 20°C равна 0,0065 г/дм³. Вычислите произведение растворимости Ag_3PO_4 .

РЕШЕНИЕ.

Молярная масса Ag_3PO_4 равна 418,58 г/моль. Молярная растворимость Ag_3PO_4 равна

$$0,0065 / 418,58 = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

В насыщенном растворе Ag_3PO_4 устанавливается равновесие



из которого следует, что концентрации ионов равны:

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3,$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot 3 = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Тогда

$$\text{ПР}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] = (4,8 \cdot 10^{-5})^3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5} = 1,77 \cdot 10^{-18}.$$

Вычисление концентраций ионов и растворимости малорастворимого электролита в его насыщенном растворе

ПРИМЕР 2.

Произведение растворимости BaF_2 при 18°C равно $1,7 \cdot 10^{-6}$. Рассчитайте концентрации ионов Ba^{2+} и F^- и молярную растворимость BaF_2 .

РЕШЕНИЕ.



Обозначим молярную растворимость BaF_2 через x , тогда концентрации ионов равны: $[\text{Ba}^{2+}] = x$ моль/дм³,

$$[\text{F}^-] = 2x \text{ моль/дм}^3.$$

Следовательно,

$$\text{ПР}(\text{BaF}_2) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = x \cdot (2x)^2 = 4x^3.$$

$$1,7 \cdot 10^{-6} = 4x^3.$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{1,7 \cdot 10^{-6}}{4}} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Концентрации ионов равны:

$$[\text{Ba}^{2+}] = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3,$$

$$[\text{F}^-] = 7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 2 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

Молярная растворимость BaF_2 равна $7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

7.2. Контрольные задания (171-190)

171. Произведение растворимости сульфата бария равно $1,1 \cdot 10^{-10}$. Рассчитайте, какой объем воды необходим для растворения 1 г BaSO_4 .

172. $\text{ПР}(\text{CuS}) = 4 \cdot 10^{-38}$ при 18°C . Сколько дм³ воды требуется для растворения 0,1 г CuS ?

173. Вычислите $\text{ПР}(\text{AgBr})$, если в 2 дм³ воды при 25°C может раствориться $2,2 \cdot 10^{-4}$ г AgBr .

174. $\text{ПР}(\text{BiI}_3) = 8,1 \cdot 10^{-19}$ при 25°C . Рассчитайте молярную растворимость BiI_3 и концентрации ионов Bi^{3+} и I^- .

175. Вычислите $\text{ПР}(\text{Cu}_2\text{S})$, если концентрация ионов Cu^+ равна $3,4 \cdot 10^{-16}$ моль/дм³ при 18°C .

176. Какой объем воды потребуется для растворения при комнатной температуре 10 г BaCO_3 , если $\text{ПР}(\text{BaCO}_3) = 1,3 \cdot 10^{-10}$.

177. Вычислите $\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$, если в 200 см³ его насыщенного раствора при 18°C содержится $2,4 \cdot 10^{-3}$ моль ионов SO_4^{2-} .

178. $\text{ПР}(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 2,2 \cdot 10^{-14}$ при 20°C . Вычислите массу кадмия, содержащуюся в 5 дм³ его насыщенного раствора.

179. Молярная растворимость Hg_2Vg_2 равна $2,8 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³ при 18°C . Вычислите $\text{ПР}(\text{Hg}_2\text{Vg}_2)$.

180. $\text{ПР}(\text{Bi}_2\text{S}_3) = 1,6 \cdot 10^{-72}$ при 18°C . Вычислите концентрации ионов Bi^{3+} и S^{2-} и растворимость Bi_2S_3 в моль/дм³, г/дм³.

181. Растворимость Hg_2I_2 при 20°C равна $2,2 \cdot 10^{-10}$ моль/дм³. Вычислите $\text{ПР}(\text{Hg}_2\text{I}_2)$.

182. Рассчитайте молярную растворимость Sb_2S_3 и концентрации ионов Sb^{3+} и S^{2-} , если $\text{ПР}(\text{Sb}_2\text{S}_3)$ при 18°C равно $3 \cdot 10^{-27}$.

183. $\text{ПР}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ при 25°C равно $1 \cdot 10^{-25}$. Рассчитайте концентрации ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} в насыщенном растворе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

184. В 3 дм³ насыщенного раствора AgNO₃ содержится в виде ионов 0,0176 г серебра при 25° С. Вычислить ПР(AgNO₃).

185. ПР(Mn(OH)₂)=2,3·10⁻¹³ при 25°С. Рассчитайте концентрации ионов Mn²⁺ и OH⁻ и растворимость Mn(OH)₂ в моль/ дм³, в г/ дм³.

186. В 500 см³ воды при 18°С растворяется 0,0165 г Ag₂CrO₄. Вычислите ПР(Ag₂CrO₄).

187. ПР(CaF₂) = 4·10⁻¹¹ при 25°С. В каком объеме насыщенного раствора содержится 0,05 г растворенной соли?

188. Растворимость PbBr₂ при 18°С равна 2,7·10⁻² моль/ дм³. Вычислить ПР(PbBr₂).

189. Рассчитайте молярную растворимость Ag₂MoO₄ и концентрации ионов Ag⁺ и MoO₄²⁻, если при 25°С ПР(Ag₂MoO₄) = 2,8·10⁻¹².

190. В 3 дм³ насыщенного при 25°С раствора PbSO₄ содержится 0,132 г соли. Вычислите ПР(PbSO₄).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Химия элементов [Электронный ресурс]: в 2т. Т.1/Н. Гринвуд, А. Эрншо; пер. с англ. – 2-е изд. (эл.).- Электрон. Текстовые дан. (1 файл pdf: 664 с.). – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014'.
2. Химия элементов [Электронный ресурс]: в 2т. Т.2 /Н. Гринвуд, А. Эрншо; пер. с англ. – 2-е изд. (эл.).- Электрон. Текстовые дан. (1 файл pdf: 684 с.). – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.
3. Коровин Н.В. Общая химия [Текст]: Учебник/Н.В. Коровин.- М.: Высшая школа, 2005. – 556 с.
4. Махоткина Е.С. Растворы электролитов и неэлектролитов [Текст]: учеб. пособие /Е.С.Махоткина, М.В.Шубина, С.А.Крылова. - Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос.техн.ун-та им.Г.И.Носова, 2012. – 91 с.
5. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия [Текст]: Учебник / Н.С. Ахметов.- М.: ВШ. – 2008. – 743 с.
6. Махоткина Е.С. Растворы [Текст]: учеб. пособие / Е.С.Махоткина, М.В.Шубина. - Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос.техн.ун-та им.Г.И.Носова, 2006. – 67 с.
7. Глинка Н.Л. Общая химия [Текст]: Учебник / Н.Л. Глинка; под ред. Ермакова А.Е. - М.: Интеграл-Пресс, 2002. – 727 с.
8. Практикум по общей и неорганической химии (часть 1) [Электронный ресурс]: учебное пособие / Е.С.Махоткина, М.В.Шубина. – Магнитогорск: ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2016. – 51 с. – Режим доступа: <http://magtu.ru:8085/marcweb2/Found.asp> – Загл. с титул. экрана.
9. Классические методы анализа [Электронный ресурс]: учебное пособие / Е.С.Махоткина, М.В.Шубина. – Магнитогорск: ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2016. – 49 с. – Режим доступа: <http://magtu.ru:8085/marcweb2/Found.asp> – Загл. с титул. экрана.
10. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ [Текст]: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. /Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андreeва; под ред. Р. А. Лидина. – М.: Химия, 2000. — 480 с.
11. Растворы [Электронный ресурс]: учебное пособие / Е.С.Махоткина, М.В.Шубина, С.А. Крылова. – Магнитогорск: ФГБОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2014. – 93 с. – Режим доступа: <http://magtu.ru:8085/marcweb2/Found.asp> – Загл. с титул. экрана.
12. Химические элементы и минералы в биосфере [Электронный ресурс]: учебное пособие / Е.С.Махоткина, М.В.Шубина. – Магнитогорск: ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2017. – 55 с. – Режим доступа: <http://magtu.ru:8085/marcweb2/Found.asp> – Загл. с титул. экрана.
13. Методы контроля и анализа веществ. Аналитический контроль [Электронный ресурс]: учебное пособие / Е.С.Махоткина, М.В.Шубина. – Магнитогорск: ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2018. – 64 с. – Режим доступа: <http://magtu.ru:8085/marcweb2/Found.asp> – Загл. с титул. экрана.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица 1

Относительная электроотрицательность элементов (ОЭО)

Элемент	ОЭО	Элемент	ОЭО	Элемент	ОЭО
H	2,1	Cu	1,9	Ba	0,8
Li	1,0	Zn	1,6	La-Lu	1,0 – 1,2
Be	1,5	Ga	1,6	Hf	1,3
B	2,0	Ge	1,8	Ta	1,5
C	2,5	As	2,0	W	1,7
N	3,0	Se	2,4	Re	1,9
O	3,5	Br	2,8	Os	2,2
F	4,0	Rb	0,8	Ir	2,2
Na	0,9	Sr	1,0	Pt	2,2
Mg	1,2	Y	1,2	Au	2,4
Al	1,5	Zr	1,4	Hg	1,9
Si	1,8	Nb	1,6	Tl	1,8
P	2,1	Mo	1,8	Pb	1,9
S	2,5	Tc	1,9	Bi	1,9
Cl	3,0	Ru	2,2	Po	2,0
K	0,8	Rh	2,2	At	2,2
Ca	1,0	Pd	2,2	Fr	0,7
Sc	1,3	Ag	1,9	Ra	0,9
Ti	1,5	Cd	1,7	Ac	1,1
V	1,6	In	1,7	Th	1,3
Cr	1,6	Sn	1,8	Pa	1,4
Mn	1,5	Sb	1,9	U	1,4
Fe	1,8	Te	2,1	Np - No	1,3 – 1,4
Co	1,9	I	2,5	-	-
Ni	1,9	Cs	0,7	-	-

Таблица 2

Стандартные энтальпии (теплоты) образования ΔH_f^0 некоторых веществ

Вещество	Состояние	ΔH_f^0 , кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔH_f^0 , кДж/моль
C ₂ H ₂	г	+226,75	CO	г	-110,52
CS ₂	г	+115,28	CH ₃ OH	г	-201,17
NO	г	+90,37	C ₂ H ₃ OH	г	-235,31
C ₆ H ₆	г	+82,93	H ₂ O	г	-241,83
C ₂ H ₄	г	+52,28	H ₂ O	ж	-285,84
H ₂ S	г	-20,15	NH ₄ Cl	к	-315,39
NH ₃	г	-46,19	CO ₂	г	-393,51
CH ₄	г	-74,85	Fe ₂ O ₃	к	-822,10
C ₂ H ₆	г	-84,67	Ca(OH) ₂	к	-986,50
HCl	г	-92,31	Al ₂ O ₃	к	-1669,80

Таблица 3

Стандартные абсолютные энтропии S_{298}^0 некоторых веществ

Вещество	Состояние	S_{298}^0 , Дж/моль·К	Вещество	Состояние	S_{298}^0 , Дж/моль·К
C	алмаз	2,44	H ₂ O	г	188,0
C	графит	5,69	N ₂	г	191,49
Fe	к	27,2	NH ₃	г	192,50
Ti	к	30,7	CO	г	197,91
S	ромб	31,9	C ₂ H ₂	г	200,82
TiO ₂	к	50,3	O ₂	г	205,03
FeO	к	54,0	H ₂ S	г	205,64
H ₂ O	ж	69,94	NO	г	210,20
Fe ₂ O ₃	к	89,96	CO ₂	г	213,65
NH ₄ Cl	к	94,5	C ₂ H ₄	г	219,45
CH ₃ OH	ж	126,8	Cl ₂	г	222,95
H ₂	г	130,59	NO ₂	г	240,46
Fe ₃ O ₄	к	146,4	PCl ₃	г	311,66
CH ₄	г	186,19	PCl ₅	г	352,71
HCl	г	186,68	Cr ₂ O ₃	к	81,2
Cr	к	23,6	SO ₂	г	241,8

Таблица 4

Стандартные энергии Гиббса образования ΔG°_f некоторых веществ

Вещество	Состояние	ΔG°_f , кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔG°_f , кДж/моль
BaCO ₃	к	-1138,8	FeO	к	-244,3
CaCO ₃	к	-1128,75	H ₂ O	ж	-237,19
Fe ₃ O ₄	к	-1014,2	H ₂ O	г	-228,59
BeCO ₃	к	-944,75	PbO ₂	к	-219,0
CaO	к	-604,2	CO	г	-137,27
BeO	к	-581,61	CH ₄	г	-50,79
BaO	к	-628,4	NO ₂	г	+51,84
CO ₂	г	-394,38	NO	г	+86,69
NaCl	к	-384,03	C ₂ H ₂	г	+209,2
ZnO	к	-318,2	NaF	к	-541,0

Таблица 5

Константы диссоциации некоторых кислот

Название кислоты	Формула	K ₁	K ₂
Синильная	HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	-
Фтороводородная	HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$	-
Азотистая	HNO ₂	$5,1 \cdot 10^{-4}$	-
Угльная	H ₂ CO ₃	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$
Сероводородная	H ₂ S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	-
Сернистая	H ₂ SO ₃	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
Селенистоводородная	H ₂ Se	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
Уксусная	CH ₃ COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	-

Таблица 6

Растворимость ионных соединений в воде

Соединение	Ион	Растворимые	Малорастворимые
Сильные основания (щелочи)	OH^-	LiOH , NaOH , RbOH , CsOH , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2	Все остальные
Нитраты	NO_3^-	Все	Нет
Перхлораты	ClO_4^-	Все	Нет
Ацетаты	CH_3COO^-	Все	Нет
Хлораты	ClO_3^-	Все	Нет
Хлориды	Cl^-	Все, кроме	AgCl , PbCl_2 , CuCl_2
Бромиды	Br^-	Все, кроме	AgBr , PbBr_2
Иодиды	I^-	Все, кроме	AgI
Сульфаты	SO_4^{2-}	Все, кроме	AgSO_4 , BaSO_4
Сульфиды	S^{2-}	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$, K_2S , Na_2S , BaS , CaS	Все остальные
Сульфиты	SO_3^{2-}	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, K_2SO_3 ,	Все остальные
Карбонаты	CO_3^{2-}	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, K_2CO_3	Все остальные
Фосфаты	PO_4^{3-}	$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$, K_3PO_4	Все остальные
Силикаты	SiO_3^{2-}	$(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$, K_2SiO_3	Все остальные
Хроматы	CrO_4^{2-}	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, K_2CrO_4 , Na_2CrO_4	Все остальные

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица

Варианты контрольных заданий

Вариант	Контрольное задание	Номера задач								
		3								
1	2									
01	1	1	21	51	71	91	111	131	151	171
02	1	2	22	52	72	92	112	132	152	172
03	1	3	23	53	73	93	113	133	153	173
04	1	4	24	54	74	94	114	134	154	174
05	1	5	25	55	75	95	115	135	155	175
06	1	6	26	56	76	96	116	136	156	176
07	1	7	27	57	77	97	117	137	157	177
08	1	8	28	58	78	98	118	138	158	178
09	1	9	29	59	79	99	119	139	159	179
10	1	10	30	60	80	100	120	140	160	180
11	1	11	31	61	81	101	121	141	161	181
12	1	12	32	62	82	102	122	142	162	182
13	1	13	33	63	83	103	123	143	163	183
14	1	14	34	64	84	104	124	144	164	184
15	1	15	35	65	85	105	125	145	165	185
16	1	16	36	66	86	106	126	146	166	186
17	1	17	37	67	87	107	127	147	167	187
18	1	18	38	68	88	108	128	148	168	188
19	1	19	39	69	89	109	129	149	169	189
20	1	20	40	70	90	110	130	150	170	190
21	1	2	41	52	72	92	112	132	152	172
22	1	3	42	53	73	93	113	133	153	173
23	1	4	43	54	74	94	114	134	154	174
24	1	5	44	55	75	95	115	135	155	175
25	1	6	45	56	76	96	116	136	156	176
26	1	7	46	57	77	97	117	137	157	177
27	1	8	47	58	78	98	118	138	158	178
28	1	9	48	60	79	99	119	139	159	179
29	1	10	49	59	80	100	120	140	160	180
30	1	11	50	61	81	101	121	141	161	181
31	1	12	21	62	82	102	122	142	162	182
32	1	13	22	63	83	103	123	143	163	183

Продолжение табл.

1	2	3								
33	1	14	23	64	84	104	124	144	164	184
34	1	15	24	65	85	105	125	145	165	185
35	1	16	25	66	86	106	126	146	166	186
36	1	17	26	67	87	107	127	147	167	187
37	1	18	27	68	88	108	128	148	168	188
38	1	19	28	69	89	110	111	149	169	189
39	1	20	29	70	90	91	130	150	170	190
40	1	1	30	51	71	109	129	131	151	171
41	1	5	30	54	76	93	117	138	155	174
42	1	6	31	55	77	96	118	139	156	175
43	1	7	32	56	78	95	119	140	157	176
44	1	8	33	57	79	97	120	141	158	177
45	1	9	34	58	80	98	111	142	159	178
46	1	10	35	59	81	99	112	143	160	179
47	1	11	36	60	82	100	113	144	161	180
48	1	12	37	61	83	101	114	145	162	181
49	1	13	38	62	84	102	115	146	163	182
50	1	14	39	63	85	103	116	147	164	183
51	1	15	40	64	86	104	117	148	165	184
52	1	16	41	65	87	105	118	149	166	185
53	1	17	42	66	88	106	119	150	167	186
54	1	18	43	67	89	107	120	131	168	187
55	1	19	44	68	90	108	121	132	169	188
56	1	20	45	69	71	109	122	133	170	189
57	1	1	46	70	72	110	123	134	151	190
58	1	2	47	51	73	91	124	135	152	171
59	1	3	48	52	74	92	125	136	153	172
60	1	4	49	53	75	94	126	137	154	173
61	1	5	50	54	76	95	127	138	155	174
62	1	6	40	55	77	96	128	139	156	175
63	1	7	41	56	78	97	129	140	157	176
64	1	8	42	57	79	98	130	141	158	177
65	1	9	21	58	80	99	111	142	159	178
66	1	10	22	59	81	100	112	143	160	179
67	1	11	23	60	82	101	113	144	161	180
68	1	12	24	61	83	102	114	145	162	181
69	1	13	25	62	84	103	115	146	163	182
70	1	14	26	63	85	104	116	147	164	183

Окончание табл.

1	2	3								
71	1	15	27	64	86	105	117	148	165	184
72	1	16	28	65	87	106	118	149	166	185
73	1	17	29	66	88	107	119	150	167	186
74	1	18	30	67	89	108	120	131	168	187
75	1	19	31	68	90	109	121	132	169	188
76	1	20	32	69	71	110	122	133	170	189
77	1	1	33	70	72	91	123	134	151	190
78	1	2	34	51	73	92	124	135	152	171
79	1	3	35	52	74	94	125	136	153	172
80	1	4	36	53	75	93	126	137	154	173
81	1	7	28	56	78	99	117	138	155	177
82	1	9	29	57	79	100	118	139	156	178
83	1	10	30	58	80	101	119	140	157	179
84	1	11	31	59	81	102	120	141	158	180
85	1	12	32	60	82	103	121	142	159	181
86	1	13	33	61	83	104	122	143	160	182
87	1	14	34	62	84	105	123	144	161	183
88	1	15	35	63	85	106	124	145	162	184
89	1	16	36	64	86	107	125	146	163	185
90	1	17	37	65	87	108	126	147	164	186
91	1	18	38	66	88	109	127	148	165	187
92	1	19	39	67	89	110	128	149	166	188
93	1	20	40	68	90	91	129	150	167	189
94	1	1	41	69	71	92	130	131	168	190
95	1	2	42	70	72	93	111	132	169	171
96	1	3	43	51	73	94	112	133	170	172
97	1	4	44	52	74	95	113	134	151	173
98	1	5	45	53	75	96	114	135	152	174
99	1	6	46	54	76	97	115	136	153	175
100	1	7	47	55	77	98	116	137	154	176

Учебное текстовое электронное издание

**Махоткина Елена Станиславовна
Шубина Марианна Вячеславовна**

**ОБЩАЯ ХИМИЯ
ЧАСТЬ 1**

Задачник

1,54 Мб

1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2019 год
ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»
Кафедра металлургии и химических технологий
Центр электронных образовательных ресурсов и
дистанционных образовательных технологий
e-mail: ceor_dot@mail.ru