

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Якутская государственная сельскохозяйственная академия»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ  
КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

по дисциплине «Б.2.Б.3.Химия»

для студентов агротехнологического и инженерного факультетов

*по направлениям 110900 «Технология производства и переработки сельскохозяйственной  
продукции», 111100 «Зоотехния», 110800 «Агроинженерия»,  
280100 «Природообустройство и водопользование»,  
250100 «Лесное дело», 250201 «Лесное хозяйство»*

УДК 54 (075.8)  
ББК 24я73  
Р62

Методические указания по выполнению контрольных работ по дисциплине «Химия» для студентов агротехнологического и инженерного факультетов. - Якутск: ФГБОУ ВПО «Якутская ГСХА», 2013. – 93 с.

Составители: Дыбина С.М., Дранаева А.Г., Наумова Я.И. Рожина М.Я.

Утверждена на заседании кафедры агробиохимии ФГОУ ВПО «Якутская ГСХА»: от «30» октября 2013г., протокол № 20.

Рекомендована к печати на заседании методического совета агротехнологического факультета ФГОУ ВПО «Якутская ГСХА» от «26» ноября 2013г., протокол № 3.

© Федеральное государственное  
бюджетное образовательное  
учреждение высшего  
профессионального образования  
«Якутская государственная  
сельскохозяйственная академия»,  
2013

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение. Общие методические указания</b> .....	4
<b>Содержание разделов дисциплины (модуля) Б.2.Б.3 «Химия»</b> .....	6
Раздел 1. Общая и неорганическая химия.....	6
Раздел 2. Аналитическая химия.....	7
Раздел 3. Физическая и коллоидная химия.....	8
Раздел 4. Органическая химия.....	9
Раздел 5. Высокомолекулярные соединения.....	10
<b>Рекомендуемая литература</b> .....	12
<b>Раздел 1. Общая и неорганическая химия</b> .....	13
Тема 1.1 Основные понятия и законы химии. Основные стехиометрические законы. Газовые законы. ....	13
Тема 1.2 Строение атома. Периодический закон и периодическая система Д.И.Менделеева.....	27
Тема 1.3.Химическая связь.....	33
Тема 1.4. Энергетика химических процессов.....	38
Тема 1.5. Кинетика химических реакций.....	43
Тема 1.6. Химическое и фазовое равновесие.....	47
Тема 1.7. Растворы неэлектролитов. Концентрация. Коллигативные свойства растворов.....	51
Тема 1.8 Растворы электролитов. Ионные равновесия и обменные реакции в растворах электролитов.....	58
Тема 1.9. Окислительно – восстановительные реакции. Электродные потенциалы. Электролиз.....	74
Тема 1.10 Комплексные соединения.....	84
<b>Раздел 2. Аналитическая химия</b> .....	87
<b>Раздел 3. Органическая химия</b> .....	90
<b>Раздел 4. Высокомолекулярные соединения</b> .....	93
Варианты контрольных заданий.....	95
Приложение.....	96
Список использованной литературы.....	98

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наука стала производительной силой общества. Без применения достижений науки, в частности химии, невозможно развитие современной промышленности и сельского хозяйства. Химия, являясь одной из фундаментальных естественнонаучных дисциплин, изучает материальный мир, законы его развития, химическую форму движения материи. В процессе изучения химии вырабатывается научный взгляд на мир в целом. Знание химии необходимо для плодотворной творческой деятельности специалистов сельскохозяйственного производства. Знание химии позволяет получить современное научное представление о материи, формах её движения, веществе как одном из видов движущейся материи, механизме превращения химических соединений.

Понимание химических законов помогает будущему специалисту АПК в решении профессиональных и экологических проблем. Знание химии необходимо для последующего успешного изучения общенаучных и специальных дисциплин.

## ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Основной вид учебных занятий студентов заочников – самостоятельная работа над материалом. В курсе химии она складывается из следующих элементов: изучение дисциплины по учебникам и учебным пособиям; выполнение контрольных заданий и лабораторного практикума; индивидуальные консультации (очные и письменные); посещение лекций; сдача зачётов по лабораторному практикуму; сдача зачета или экзамена по всему курсу.

### **Работа с книгой.**

Изучать курс рекомендуется по темам, предварительно ознакомившись с содержанием каждой из них по программе. Стараться получить общее представление об излагаемых вопросах, а также отмечать трудные или неясные места. При повторном изучении темы усвоить все теоретические положения, математические зависимости и их выводы, а также принципы составления уравнений реакций. Вникать в сущность того или иного вопроса, а не пытаться запомнить отдельные факты и явления. Изучение любого вопроса на уровне сущности, а не на уровне отдельных явлений способствует более глубокому и прочному усвоению материала.

Во всех случаях, когда материал поддаётся систематизации, составляйте графики, схемы, диаграммы, таблицы. Они очень облегчают запоминание и уменьшают объём конспектируемого материала. Краткий конспект курса будет полезен при повторении материала в период подготовки к экзамену.

Изучение курса должно обязательно сопровождаться выполнением упражнений и решений задач. Решение задач – один из лучших методов прочного усвоения, проверки и закрепления теоретического материала.

### **Контрольные задания.**

В процессе изучения курса химии студент должен выполнить контрольную работу. Контрольная работа не должна быть самоцелью; она является формой методической помощи студентам при изучении курса. К выполнению контрольной работы можно приступить только после усвоения определённой части курса и решения примеров типовых задач, приведённых в данном пособии, по соответствующей теме.

Решения задач и ответы на теоретические вопросы должны быть коротко, но чётко обоснованы, за исключением тех случаев, когда по существу вопроса такая мотивировка не требуется, например, когда нужно составить электронную формулу атома, написать уравнение реакции и т.п. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования.

Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена; для замечаний рецензента надо оставлять широкие поля; писать чётко и ясно; номера и условия задач переписывать в том порядке, в каком они указаны в задании. В конце работы следует дать список использованной литературы с указанием года издания. Работа должна быть датирована, подписана студентом и представлена на рецензирование.

Если контрольная работа не зачтена, её нужно выполнить повторно в соответствии с указаниями рецензента. Исправления следует выполнять в конце тетради, а не в рецензированном тексте. Таблица вариантов засчитывается как сданная.

### **Лабораторные занятия.**

Для глубокого изучения химии как науки, основанной на эксперименте необходимо выполнить лабораторный практикум. Он развивает у студентов навыки научного экспериментирования, исследовательский подход к изучению предмета, логическое химическое мышление.

В процессе проведения лабораторных занятий студентам прививаются навыки трудолюбия, аккуратности, ответственности за полученные результаты.

### **Консультации.**

В случае затруднений при изучении курса следует обращаться за консультацией к преподавателю, рецензирующему контрольные работы. Консультации можно получить по вопросам организации самостоятельной работы и по другим организационно-методическим вопросам в период установочной лекции и во время сессии.

### **Лекции.**

В помощь студентам читаются лекции по важнейшим разделам курса, на которых излагаются не все вопросы, представленные в программе, а глубоко и детально рассматриваются принципиальные, но недостаточно полно освещённые в учебной литературе понятия и закономерности, составляющие теоретический фундамент курса химии. На лекциях даются также методические рекомендации для самостоятельного изучения студентами остальной части курса. Студенты слушают лекции в период сессии.

### **Зачёт.**

Выполнив лабораторный практикум, студенты сдают зачёт. Для сдачи зачёта необходимо уметь изложить ход выполнения опытов, объяснить результаты и выводы из них, уметь составлять уравнения реакций. Студенты, сдающие зачёт, предъявляют лабораторный журнал с пометкой преподавателя о выполнении всех работ, предусмотренных планом.

### **Экзамен.**

К сдаче экзамена допускаются студенты, которые выполнили контрольные задания и сдали зачёт по лабораторному практикуму. Экзаменатору студенты предъявляют зачётную книжку и зачтённые контрольные работы.

## СОДЕРЖАНИЕ РАЗДЕЛОВ ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ) Б.2.Б.3 «ХИМИЯ»

### Раздел 1. Общая и неорганическая химия.

#### Тема 1.1. Введение. Основные понятия и законы химии. Строение атомов. Периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева

Определение предмета химии. Химическое единство мира. Химия и биология. Основные понятия и законы химии. Закон сохранения массы и энергии. Закон постоянства состава. Газовые законы. Уравнение Менделеева - Клапейрона. Эквивалент. Закон эквивалентных отношений. Молярная масса эквивалента.

Атомно-молекулярное учение. Современные представления о строении атомов. Основные положения и понятия квантовой теории. Корпускулярно-волновой дуализм элементарных частиц. Квантово-механическая модель атома. Квантовые числа s-, p-, d-, f-элементы. Электронные конфигурации атомов. Принцип минимальной энергии. Принцип Паули. Правило Хунда. Правила Клечковского. Свойства атомов. Атомный радиус. Потенциал ионизации. Сродство к электрону. Электроотрицательность.

Периодический закон Д.И. Менделеева и его современная формулировка. Природа периодичности в изменении свойств элементов. Периодическая система элементов, её структура. Изменение строения и свойств элементов в периоде, группе. Потенциал ионизации. Сродство к электрону. Периодический характер изменения свойств соединений. Биогеохимическая формулировка периодического закона.

#### Тема 1.2. Химическая связь и строение молекул.

Природа химической связи. Перераспределение электронов при образовании связи. Ковалентная связь. Метод валентных связей. Гибридизация атомных орбиталей. Метод молекулярных орбиталей. Кратность связи. Типы связей. Энергия ковалентной связи. Насыщенность связи. Направленность связи. Взаимодействие электронных орбиталей. Полярность и поляризуемость связи. Донорно-акцепторная связь - разновидность ковалентной связи. Ионная связь. Энергия и свойства связи. Металлическая связь. Энергия и свойства связи. Межмолекулярные взаимодействия. Водородная связь и её биологическая роль. Силы Ван-дер-Ваальса.

#### Тема 1.3. Основные классы неорганических соединений.

Оксиды, кислоты, основания, соли. Получение, физические и химические свойства.

#### Тема 1.4. Растворы неэлектролитов. Концентрация. Коллигативные свойства растворов

Фазовые состояния вещества. Растворы. Идеальные и реальные растворы. Концентрация раствора и способы её выражения. Растворимость. Механизм образования растворов. Сольваты. Гидраты. Тепловой эффект растворения. Растворение твёрдых веществ и газов. Коллигативные свойства растворов. Закон Генри. Первый закон Рауля. Температуры кипения и кристаллизации растворов. Второй закон Рауля. Эбулиоскопия. Криоскопия. Диффузия и осмос. Осмотическое давление растворов. Уравнение Вант-Гоффа. Биологическое значение осмотического давления.

#### Тема 1.5. Растворы электролитов. Ионные равновесия и обменные реакции в растворах электролитов.

Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Свойства растворов электролитов. Сильные электролиты. Активность ионов. Ионная сила раствора. Уравнение Дебая - Гюккеля. Слабые электролиты. Степень и константа диссоциации. Закон разбавления Оствальда. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Роль концентрации водородных ионов в биологических процессах. Теории кислот и оснований (протонная, Бренстеда-Лоури, Льюиса). Гидролиз солей. Степень и константа гидролиза. Буферные системы. Буферная ёмкость и pH. Роль буферных систем в биологических процессах.

#### Тема 1.6. Окислительно-восстановительные реакции и электродные потенциалы.

Электронная теория окислительно-восстановительных реакций. Важнейшие окислители и восстановители. Окислительно-восстановительное равновесие. Стандартный окислительно-восстановительный (электродный) потенциал. Уравнение Нернста. Направление протекания окислительно-восстановительной реакции. Электродвижущая сила. Гальванический элемент. Ряд напряжений металлов. Диффузный и мембранный потенциалы, их биологическое значение. Роль окислительно-восстановительных реакций в организме.

#### **Тема 1.7. Химия металлов.**

Положение металлов в периодической системе. Свойства металлов. Применение в медицине.

#### **Тема 1.8. Химия неметаллов.**

Положение в периодической системе. Особенности их свойств.

#### **Тема 1.9. Биогенные химические элементы.**

S-элементы. Изменения строения атомов и их свойств в подгруппах. Водород, натрий, калий, кальций, магний. Нахождение в природе. Получение и свойства. Основные соединения. Биологическая роль s-элементов.

P-элементы. Изменение строения атомов и их свойств в подгруппах. Алюминий, углерод, кремний, азот, фосфор, мышьяк, кислород, сера, фтор, хлор, бром, йод. Нахождение в природе. Получение и свойства. Основные соединения. Биологическая роль p-элементов.

D-элементы. Строение атомов. Изменение их свойств в подгруппах и периодах. Хром, марганец. Триада железа. Элементы подгрупп меди и цинка. Нахождение в природе. Получение и свойства. Основные соединения. Биологическая роль элементов.

## **Раздел 2. Аналитическая химия**

### **Тема 2.1. Теоретические основы аналитической химии.**

Предмет, содержание и задачи курса. Современные требования к массовому анализу. Теоретические основы анализа. Качественный и количественный анализ. Требования к аналитической реакции. Аналитический сигнал. Подготовка аналитических растворов. Экстракция и осаждение. Методы очистки. Техника проведения анализа. Метрология химического анализа. Статистическая обработка результатов анализа.

### **Тема 2.2. Качественный химический анализ.**

Аналитический сигнал, чувствительность аналитических реакций. Методы качественного анализа. Характеристика аналитических групп катионов и анионов.

### **Тема 2.3. Количественный химический анализ.**

Титриметрические методы анализа. Общие принципы. Прямое, обратное и косвенное титрование. Способы определения конечной точки титрования (точки эквивалентности). Кривые титрования. Индикаторы кислотно-основного титрования. Теории индикаторов. Равновесия в растворах индикаторов. Константа диссоциации индикатора, интервал перехода окраски. Ошибки титрования. Приготовление первичных и стандартных растворов для титрования. Примеры практического использования ацидиметрии и алкалометрии в технологии производства и переработки с/х продукции. *Редоксиметрия*. Общая характеристика метода. Окислители и восстановители в редоксиметрии. Уравнение Нернста. Изменение окислительно-восстановительного потенциала в процессе титрования. Кривые титрования. Характеристика индикаторов, применяемых в редоксиметрии. Ошибки титрования. Обзор методов редоксиметрии.

*Перманганатометрия*. Характеристика метода. Приготовление и установление концентрации растворов перманганата калия. Условия проведения титрования. Перманганатометрическое определение железа (II), кальция и пероксида водорода в растворе.

*Йодо- и йодиметрия.* Характеристика метода. Приготовление и установление концентрации растворов йодидов. Условия проведения йодиметрического титрования. Устойчивость тиосульфата натрия. Крахмал как индикатор. Йодиметрическое определение «активного хлора» в хлорной извести. Краткая характеристика других методов редоксиметрии и их аналитические возможности (хроматометрия, броматометрия, ванадатометрия). Применение редоксиметрии в технологии производства и переработки с/х продукции.

*Комплексометрия.* Характеристика метода. Комплексоны, состав и строение. Особенности реакции комплексообразования ионов металлов с ЭДТА. Способы комплексонометрического титрования. Методы определения конечной точки титрования. Кривые титрования. Металлохромные индикаторы и принципы их использования в анализе. Приготовление стандартных и рабочих растворов. Установление титра раствора ЭДТА по сульфату магния. Примеры практического использования метода в ветеринарии. Определение кальция, магния в растворе и общей жесткости воды. Основы гравиметрического метода анализа.

#### **Тема 2.4. Методы разделения и концентрирование вещества**

Классификация методов разделения и концентрирования. Осаждение и соосаждение. Экстракция. Классификация экстракционных систем.

#### **Тема 2.4. Физико-химические и физические методы анализа.**

Инструментальные методы анализа, их классификация и основные характеристики.

*Потенциометрия.* Сущность метода. Механизм электродных процессов. Индикаторные электроды и электроды сравнения. Стеклоэлектрод. Определение pH. Ион-селективные электроды. Примеры практического применения потенциометрического титрования в ветеринарии с использованием реакций осаждения, нейтрализации, комплексообразования и окисления-восстановления.

*Спектрофотометрия.* Теоретические основы метода. Закон Бугера-Ламберта-Бера, отклонения от него и пути их устранения. Оптическая плотность и молярный коэффициент поглощения. Выбор условий измерения поглощения. Построение калибровочного графика. Основные разновидности метода спектрофотометрии. Колориметрия. Дифференциальная фотометрия. Примеры практического использования метода в технологии производства и переработки с/х продукции.

*Хроматография.* Классификация и характеристика методов. Колоночная (адсорбционная, распределительная, ионообменная, аффинная) хроматография и её практическое использование в медицине. Выбор систем растворителей и сорбентов. Элюотропный ряд Траппа. Коэффициент распределения. Бумажная и тонкослойная хроматография, их особенности и примеры практического использования в технологии производства и переработки сельскохозяйственной продукции.

### **Раздел 3. Физическая и коллоидная химия.**

#### **Тема 3.1. Основы химической термодинамики**

Основные понятия химической термодинамики. Равновесная система и равновесный процесс. Функция состояния. Внутренняя энергия. Первое начало термодинамики и его следствия. Энтальпия. Закон Гесса. Тепловые эффекты реакций. Термохимические уравнения. Энтропия. Микро- и макросостояния вещества. Изменение энтропии в различных процессах. Второе и третье начала термодинамики. Свободная энергия Гиббса. Критерий самопроизвольного протекания процесса. Энтальпийный и энтропийный факторы. Термодинамическая устойчивость химических соединений. Биохимическая термодинамика. Функции состояния и биологические процессы.

#### **Тема 3.2. Химическая кинетика и катализ.**

Скорость химической реакции. Закон действующих масс (кинетический). Константа скорости реакции. Кинетические уравнения. Молекулярность и порядок реакции. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия

активации и путь реакции. Сложные реакции (параллельные, последовательные, сопряжённые и цепные реакции). Фотохимические реакции. Каталитические реакции и катализаторы. Гомогенный и гетерогенный катализ. Ферментативный катализ и его биологическая роль.

### **Тема 3.3. Химическое равновесие.**

Условия равновесия. Закон действующих масс (термодинамический). Свободная энергия Гиббса и константа равновесия. Свойства химического равновесия. Влияние температуры. Принцип Ле Шателье-Брауна. Равновесие в гетерогенных системах. Произведение растворимости. Равновесие в биологических системах.

## **Раздел 4. Органическая химия.**

### **Тема 4.1. Углеводороды**

Алканы (предельные углеводороды, парафины). Гомологический ряд. Изомерия. Конформации. Номенклатура. Нахождение алканов в природе. Способы получения. Физические свойства. Химические свойства. Реакции радикального замещения: галогенирование, нитрование, сульфохлорирование, значении продуктов реакций. Окисление алканов. Крекинг, пиролиз. Использование алканов в органических синтезах; в качестве моторного топлива; в микробиологическом синтезе белково-витаминных концентратов для жимотноводства. Использование природного и сопутствующих газов. Нефть и способы ее переработки.

Алкены (этиловые углеводороды, олефины). Гомологический ряд. Изомерия: структурная и пространственная. Номенклатура. Способы получения. Физические свойства. Химические свойства. Каталитическое гидрирование. Реакции электрофильного присоединения. Гидратация. Правила Марковникова и Зайцева, их современная трактовка. Качественные реакции на кратную связь. Окисление алкенов. Полимеризация. Значение полимеров в сельском хозяйстве, промышленности, быту.

Алкины (ацетиленовые углеводороды). Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Получение ацетилена и его гомологов. Физические свойства. Химические свойства. Реакции присоединения водорода, галогенов, галогеноводородов, воды, спиртов; значение этих реакций. Реакция Кучерова. Реакции замещения, ацетилениды. Применение ацетилена в технике.

Алкадиены (диеновые углеводороды). Классификация. Номенклатура. Алкадиены с сопряженными двойными связями. Бутадиен – 1,3, изопрен; получение, физические и химические свойства, 1,2- и 1,4- присоединение. Полимеризация и сополимеризация. Каучуки и резины на основе алкадиенов, их структура и свойства.

Изопреноиды: терпены, терпеноиды, каротиноиды. Распространение в растительном мире, биологическое значение. Применение непредельных углеводородов для синтеза дефолиантов, репеллентов, феромонов и других биологически активных соединений.

Циклоалканы (циклопарафины). Изомерия: структурная и пространственная. Номенклатура. Способы получения. Особенности строения и химических свойств соединений с малыми и большими циклами. Теория напряжения А. Байера. Современное объяснение устойчивости циклов. Конформации циклоалканов. Распространение циклоалканов в природе.

Арены (ароматические углеводороды). Понятие об ароматичности. Строение бензола, гомологический ряд бензола. Изомерия. Номенклатура. Получение бензола и его гомологов. Физические свойства. Химические свойства. Реакции электрофильного замещения: галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование. Ориентирующее влияние заместителей в реакциях бензольного ядра. Реакции присоединения: гидрирование, галогенирование. Окисление бензола и его гомологов. Многоядерные арены с конденсированными и неконденсированными ядрами. Канцерогены.

## **Тема 4.2. Кремний и азот содержащие органические соединения**

Силаны. Диалкилсиландиолы и продукты их поликонденсации. Полисилоксаны. Их свойства и практическое применение. Кремнийорганические соединения в текстильной и легкой промышленности.

Нитросоединения. Общая формула. Строение нитрогруппы. Получение нитросоединений. Нитрование углеводов в газовой фазе. Нитрование бензольного ядра. Физические свойства нитросоединений. Химические свойства. Восстановление нитросоединений в нейтральной, щелочной и кислых средах. Действие щелочей на первичные и вторичные нитросоединения. Таутомерия нитросоединений.

Амины. Строение, изомерия, классификация. Первичные, вторичные и третичные амины. Получение аминов из галогенпроизводных, восстановлением нитросоединений, нитрилов. Значение реакции Зинина для развития анилино-красочной промышленности. Физические свойства аминов. Химические свойства. Основность аминов. Образование солей, алкилирование, ацилирование, действие азотистой кислоты. Четвертичные аммониевые основания и соли.

## **Тема 4.3. Углеводы**

Распространение в природе. Понятие о фотосинтезе. Биологическая роль. Классификация. Моносахариды. Альдопептозы (рибоза, дезоксирибоза, ксилоза), альдогектозы (глюкоза, манноза, галактоза), кетогектозы (фруктоза, седогептулоза). Оптическая изомерия D- и L-ряды.

Таутомерия. Открытые и циклические формы. Гликопиранозы, глюкофуранозы. Полуацетальный (гликозидный) гидроксил. Муторотация. Аномеры. Номенклатура и способы изображения (формулы Фишера, Хеурса). Распространение в природе, синтетические способы получения. Физические и химические свойства. Характерные особенности гликозидного гидроксила. Гликозиды. Агликоны. Свойства карбонильной группы. Альдоновые, сахарные, уроновые кислоты. Эпимиризация. Свойства спиртовых гидроксидов.

Фосфорные эфиры моносахаридов. Брожение. Аминосахара.

Дисахариды. Классификация. Невосстанавливающие дисахариды: трегалоза, сахароза. Строение, свойства, значение. Восстанавливающие дисахариды: мальтоза, лактоза, целлобиоза. Строение, свойства, биологическое значение.

Полисахариды. Крахмал, гликоген. Строение, физические и химические свойства. Гидролиз крахмала. Декстрины. Распространение в природе, значение. Целлюлоза (клетчатка). Распространение в природе, строение, физические и химические свойства, значение. Производные клетчатки. Эфиры. Декстраны. Гетерополисахариды: хондроитинсульфат, гепарин, гиалуроновая кислота. Биологическое значение.

Липиды. Классификация. Жиры (глицериды). Распространение в природе. Состав и строение. Физические свойства жиров. Жидкие и твердые жиры. Аналитическая характеристика жиров: кислотное число, число омыления, ионное число. Химические свойства жиров: гидролиз, реакции присоединения галогенов и водорода. Прогоркание жиров, полимеризация масел. Мыла, детергенты. Использование жиров. Воски.

Сложные липиды: фосфатиды, лецитины, кефалины, серинфосфатиды. Строение, свойства, биологическое значение. Распространение, состав и строение, биологическое значение.

## **Раздел 5. Высокомолекулярные соединения.**

**Тема 5.1.** Особенности органических соединений. Органические и неорганические полимеры.

Изомерия. Реакционная способность. Особенности свойств. Полимеризация. Ступенчатый и цепной механизм полимеризации. Характеристика отдельных полимеров.

**Тема 5.2.** Строение, физико-механические свойства полимеров.

Кристалличность. Состояние аморфных полимеров. Релаксационные явления.



## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### Основная литература:

1. Алексашин А.Ю., Шпак Н.Е. Общая химия. – М.: Дашков и К, 2010. – 256 с.
2. Ардашников Е.И. Сборник задач по неорганической химии. – М.: Академия, 2008. – 208 с.
3. Батраков В.В. Практикум по общей и неорганической химии. – М.: КолосС, 2007. – 464 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Дрофа, 2007. – кн. I 368 с., кн. II 384 с.
5. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Интеграл-пресс, 2009. – 240 с.
6. Глинка Н.Л. Общая химия. – М.: Юрайт, 2010. – 886 с.
7. Гринвуд Н.Н., Эрншо А. Химия элементов. – М.: Бинوم, 2008. – В 2-х томах 1 том – 600 с., 2 том – 666 с.
8. Грандберг И.И. Органическая химия. Учебник для студ. вузов, обучающихся по агрономическим специальностям. Изд. 6-е. – М.: Дрофа, 2004 – 672с.
9. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. Учебник для студ. вузов. 3-е изд. – М.: Медицина, 2004 – 528с.
10. Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А., Белобородов В.Л. Органическая химия. В 2 кн. Под ред. Н.А. Тюкавкиной. 3-е изд. – М.: Дрофа, 2008.
11. Зимон А.Д. Физическая химия: Учебник для вузов. – М.: Агар, 2000. – 320с.
12. Зимон А.Д. Коллоидная химия: Учебник для студентов, обучающихся по направлениям «Химия», «Химическая технология», «Биотехнология»./ Зимон А.Д., Н.Ф. Лещенко. – М.: Агар, 2005. – 335с.
13. Рогожин В.В. Биохимия животных: Учебник для вузов. / В.В. Рогожин. С.-Пб.: Гиорд, 2009. – 552с.
14. Хаханина Т.И., Никитина Н.Г. Аналитическая химия: Учебное пособие. – М.: Высшее образование, 2009. – 370 с.
15. Хомченко Г.П., Цитович И.К. Неорганическая химия: Учебник для с.-х. вузов. – СПб: ИТК ГРАНИТ, 2009. – 464 с.
16. Цитович И.К. Курс аналитической химии. – СПб.: Лань, 2004. – 460 с.

### Дополнительная литература:

1. Общая и неорганическая и аналитическая химия. Методические указания. Изд. 3-е, перераб. и дополнен./ Леонова Л.А., Новиков В.Е., Егоров В.В., Сильвестрова И.Г., Воробьева Н.И. и др. – М.: ФГОУ ВПО МГАВМиБ, 2009. – 57 с.
2. Общая и неорганическая химия. Учебно-методическое пособие для студентов-заочников./ Леонова Л.А., Новиков В.Е., Егоров В.В., Сильвестрова И.Г., Воробьева Н.И. Варламова Е.А., Ефимова Г.Р., Смольянинова Л.Г. – М.: МГАВМиБ, 2005. – 310с.
3. Сборник задач упражнений по аналитической химии: учебное пособие./Егоров В.В., Леонова Л.А., Новиков В.Е., Сильвестрова И.Г., Воробьева Н.И. и др. – М.: МГАВМиБ, 2010. – 64 с.
4. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. В 2-х кн.: Учеб. для вузов. – М.: Высш. шк., 2003. – кн. 1 – 559с., кн. 2 – 614 с.

### Ресурсы интернета:

1. Открытый колледж <http://www.college.ru/chemistry/index/php>.
2. Рубрикон: энциклопедии, словари, справочники <http://www.en.edu.ru/db/msg/7030/sp/3368/2794/2761/>

3. Информационно-справочные и образовательные системы по химии  
<http://www.chemnet.ru/>, <http://www.alhimik.ru/>, <http://www.chemport.ru/>,  
<http://www.chemworld.narod.ru/>
4. Мультимедийный учебно-тренировочный курс по органической химии  
<http://www.chemistry.ssu.samara.ru/>

## Раздел 1. Общая и неорганическая химия

### Тема 1.1. Основные понятия и законы химии. Основные стехиометрические законы. Газовые законы.

Основные законы химии изучаются в специальном разделе, который называется стехиометрия, что в переводе с греческого языка означает «измеряю» и «составная часть». Стехиометрия – раздел химии, в котором рассматриваются массовые или объемные соотношения между реагирующими веществами.

Основные понятия химии:

**Атом** – нейтральная частица, состоящая из положительного ядра и электронов.

**Молекула** – наименьшая частица вещества, сохраняющая его химические свойства, устойчивая группа атомов, связанных химическими связями.

**Химический элемент** – вид атомов с одинаковым зарядом ядра.

**Простые вещества** состоят из атомов одного элемента.  $O_2$  и  $O_3$ .

**Сложные вещества** состоят из атомов разных элементов.

**Аллотропия** – способность элемента образовывать несколько простых веществ, различающихся числом атомов в молекуле ( $O_2$  и  $O_3$ ) или кристаллическими формами (алмаз, графит, карбин).

**Относительная атомная масса** ( $A_r$ ) – отношение средней массы атома естественного изотопического состава элемента к  $1/12$  массы атома изотопа углерода  $^{12}C$ . Атомная масса – среднее значение массовых чисел изотопов. Например, природный хлор состоит из 75%  $^{35}Cl$  и 25%  $^{37}Cl$ .

Поэтому  $A_r(Cl) = 0,75 \cdot 35 + 0,25 \cdot 37 = 35,5$  а.е.м.

**Относительная молекулярная масса** ( $M_r$ ) – отношение средней массы молекулы естественного изотопического состава вещества к  $1/12$  массы атома изотопа углерода  $^{12}C$ .  
 $M_r(H_2O) = 2A_r(H) + A_r(O) = 18$  а.е.м.

**Моль** – это количество вещества, содержащее столько структурных единиц (атомов, молекул, ионов), сколько содержится атомов в 0,012 кг изотопа углерода  $^{12}C$ . Это количество вещества, содержащее  $6,02 \cdot 10^{23}$  структурных единиц (атомов, молекул, ионов).

Выделяют 6 основных стехиометрических законов химии:

1. закон сохранения массы вещества
2. закон постоянства состава
3. закон кратных отношений
4. закон объемных отношений
5. закон Авогадро
6. закон эквивалентов

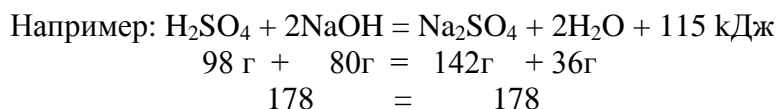
1. Закон сохранения массы вещества (М.В.Ломоносов,1748; французский ученый Антуан Лоран Лавуазье,1789): масса всех веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции (продуктов реакции). Этот закон является частным случаем общего закона сохранения энергии. В механических и ядерных процессах соблюдается только в том случае, если энергия не рассеивается.

С точки зрения атомно- молекулярного учения закон сохранения массы объясняется так: в результате химической реакции атомы не исчезают и не возникают из ничего, а

происходит лишь их перегруппировка. А так как число атомов до реакции и после реакции остается неизменным, то и их общая масса также не изменяется.

Каждое химическое уравнение символизирует закон сохранения массы вещества и закон сохранения энергии:

$$\sum m_{\text{продуктов}} = \sum m_{\text{реагентов}}$$



## 2. Закон постоянства состава (французский ученый Жак Пруст, 1808)

Современная формулировка закона: *Каждое химически чистое вещество молекулярного строения независимо от места нахождения и способа получения имеет один и тот же постоянный состав* (под химически чистым веществом в определении подразумевается вещество, в котором химическим путем нельзя обнаружить примеси).

Ограниченность закона состоит в том, что он справедлив только для жидких и газообразных соединений с молекулярной структурой (например,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.). Исключением являются полимеры, состоящие из молекул разной длины. Такие соединения в память Дж. Дальтона названы *дальтонидами*. Их состав выражается простыми формулами с целыми стехиометрическими индексами.

Вещества немолекулярного строения (ионные, атомные) имеют переменный состав и названы *бертоллидами* (в память фр. химика Клода Луи Бертолле, предвидевшего такие соединения). Стехиометрические индексы в бертоллидах могут быть дробными. Их состав меняется от условий получения (P, T). Например, можно получить оксид железа (II) состава  $\text{Fe}_{0,89}\text{O}$  или  $\text{Fe}_{0,93}\text{O}$ . Бертоллиды часто встречаются среди бинарных соединений (гидридов, сульфидов, нитридов, оксидов металлов и т.п.) Из природных соединений бертоллидами являются, например, полевые шпаты, шпинели.

Закон постоянства состава можно сформулировать иначе: *Химические элементы соединяются в определенных количественных соотношениях.*

Например, углерод и кислород соединяются только в соотношении  $\text{C}:\text{O} = 12:16$ , т.е. 3 : 4 ( $\text{CO}$  – угарный газ) и  $\text{C}:\text{O} = 12:32$ , т.е. 3:8 ( $\text{CO}_2$  – углекислый газ) Ни в каких других соотношениях они не соединяются.

Состав воды независимо от способа получения (синтезом, нейтрализацией, конденсацией и т. д.) имеет качественный и количественный состав: водорода H – 11,19% и кислорода O – 88,81%. Однако, нужно учитывать и изотопный состав. В тяжелой воде водорода ( $^2\text{H}$  – дейтерия) – 20%.

## 3. Закон кратных отношений (английский ученый Джон Дальтон, 1803):

*Если два элемента образуют между собой несколько химических соединений, то массы одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа.*

Действие этого закона можно рассмотреть на примере оксидов азота (табл. 1)

Таблица 1

Отношение масс кислорода и азота в оксидах азота

Оксид азота	Масса кислорода, приходящаяся на 1 г азота	Отношение масс
$\text{N}_2\text{O}$	$(1 \cdot 16) : (2 \cdot 14) = 0,57$	1
$\text{NO}$	$(1 \cdot 16) : (1 \cdot 14) = 1,14$	2

$N_2O_3$	$(3 \cdot 16) : (2 \cdot 14) = 1,71$	3
$NO_2$	$(2 \cdot 16) : (1 \cdot 14) = 2,29$	4
$N_2O_5$	$(5 \cdot 16) : (2 \cdot 14) = 2,86$	5

Закон кратных отношений справедлив только для соединений молекулярного состава

4. Закон объемных отношений (Ж. Гей-Люссак, 1808): *Объемы газов, вступивших в реакцию, а также объемы газообразных продуктов реакции, относятся друг к другу как небольшие целые числа.*

Например, в реакции  $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$

Отношение объемов равно  $V(CO) : V(O_2) : V(CO_2) = 2 : 1 : 2$

5. Закон А. Авогадро (1811): *В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.*

Из закона Авогадро вытекает по меньшей мере три вывода, используемых для количественных расчетов.

1. Один моль вещества в любом состоянии содержит одинаковое число молекул (или атомов)  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро)

2. Один моль любого газа при нормальных условиях занимает объем, равный 22,4 л.

Этот объем называют молярным объемом газа ( $V_m$ ):

$$V_m = 22,4 \text{ л}$$

**Н.у.:**  $T = 273,15 \text{ К} (0^\circ\text{C}); P = 101,325 \text{ кПа} = 101325 \text{ Па} = 1 \text{ атм.} = 760 \text{ мм.рт. ст}$

3. Массы различных газов, занимающих одинаковый объем, относятся между собой как их молярные массы

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \quad \text{при } V_1 = V_2$$

Относительная плотность газа – D ;

$$D = \frac{M_1}{M_2}$$

Обычно плотность газа определяют по отношению к водороду ( $D_H$ ) или воздуху ( $D_{\text{возд.}}$ ).

$M_{\text{газа}} = 2D_H$  ;  $M_{\text{газа}} = 29D_{\text{возд}}$

На основании газовых законов Р. Бойля – Э. Мариотта, 1662 г. ( $pV = \text{const}$  при изотермических условиях), Ж. Шарля – Ж. Гей-Люссака, 1802 г. (вскрывает зависимость объема газа от его температуры при постоянном давлении – при изобарных условиях):

$$V = \frac{V_0 T}{T_0}$$

и закона А. Авогадро выводится объединенный закон газового состояния, выражением которого является уравнение состояния идеального газа\* :

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

Это уравнение легко преобразовать в уравнение Клапейрона – Менделеева, 1874 г.

$$PV = \frac{m}{MRT}$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная. Её численное значение зависит от единиц измерения объема и давления, например:  $R = 8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} = 62360 \text{ мм рт. ст.}\cdot\text{мл / моль}\cdot\text{К}$ .

\* Идеальный газ – это газ, поведение которого «идеально»: его молекулы не имеют объема, не взаимодействуют друг с другом, движутся быстро, прямолинейно и не теряют энергию при столкновениях. Многие реальные газы ведут себя подобным образом при условии, если молекулы газа малы и расположены далеко друг от друга.

**6. Закон эквивалентов.** *Массы (объемы) реагирующих веществ относятся между собой как их эквивалентные массы (объемы).*

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

Эквивалент элемента (Э) – это такое количество вещества, которое соединяется с 1 молекул атомов водорода или с  $\frac{1}{2}$  моля атомов кислорода или замещает то же количество в химических реакциях. Эквиваленты выражаются в молях.

Масса 1 эквивалента элемента называется молярной массой эквивалента (или эквивалентной массой элемента) –  $M_{\text{Э}}$ . Молярная масса эквивалента (эквивалентная масса) выражается в г/ моль.

Молярная масса эквивалента элемента связана с его степенью окисления простой зависимостью.  $M_{\text{Э}} = \frac{M}{|c.o.|}$ , где  $M$  – молярная масса данного элемента;  $|c.o.|$  – абсолютное значение его степени окисления.

Пример 1. Определить эквивалент (Э) и эквивалентную массу ( $M_{\text{Э}}$ ) азота, фосфора, серы и хлора в соединениях  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$

В данных соединениях с 1 моль атомов водорода соединяется  $\frac{1}{3}$  моль азота,  $\frac{1}{3}$  моль фосфора,  $\frac{1}{2}$  моль серы и 1 моль хлора. Отсюда  $\text{Э}(\text{N}) = \frac{1}{3}$  моль,  $\text{Э}(\text{P}) = \frac{1}{3}$  моль,  $\text{Э}(\text{S}) = \frac{1}{2}$  моль,  $\text{Э}(\text{Cl}) = 1$  моль.

Исходя из молярных масс этих элементов, определяем их молярные массы эквивалентов:

$$M_{\text{Э}}(\text{N}) = \frac{14}{3} = 4,67 \text{ г/ моль}; \quad M_{\text{Э}}(\text{P}) = \frac{31}{3} = 10,33 \text{ г/ моль}; \quad M_{\text{Э}}(\text{S}) = \frac{32}{2} = 16,0 \text{ г/ моль};$$

$$M_{\text{Э}}(\text{Cl}) = \frac{35}{1} = 35,0 \text{ г/ моль}.$$

Число, показывающее, какая часть моля элемента или вещества эквивалентна 1 моль атомарного водорода называется фактором эквивалентности ( $f_{\text{ЭКВ}}$ ). Это безразмерная величина. Для элемента в его соединении  $f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{|c.o.|}$ . Молярная масса эквивалента

элемента с учётом фактора эквивалентности равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу элемента:  $M_{\text{Э}} = f_{\text{ЭКВ}} \cdot M$ . В приведённых выше примерах фактор эквивалентности азота, фосфора, серы и хлора в соединениях равны:

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{N}) = \frac{1}{3}; \quad f_{\text{ЭКВ}}(\text{P}) = \frac{1}{3}; \quad f_{\text{ЭКВ}}(\text{S}) = \frac{1}{2}; \quad f_{\text{ЭКВ}}(\text{Cl}) = \frac{1}{1}.$$

Отсюда молярные массы элементов равны:  $M_{\text{Э}}(\text{N}) = \frac{1}{3} \cdot 14 = 4,67 \text{ г/моль}$ ;

$M_{\text{Э}}(\text{P}) = \frac{1}{3} \cdot 31 = 10,33 \text{ г/моль}$ ;  $M_{\text{Э}}(\text{S}) = \frac{1}{2} \cdot 32 = 16,0 \text{ г/моль}$ ;  $M_{\text{Э}}(\text{Cl}) = 1 \cdot 35 = 35,0 \text{ г/моль}$

Эквивалентом сложного вещества называется такая его масса, которая взаимодействует без остатка с эквивалентом (молярной массой эквивалента) водорода или любого другого вещества.

Молярная масса эквивалента сложного вещества в соответствии с законом эквивалентов зависит от того, в какой конкретной реакции это сложное вещество участвует.

Эквивалентные массы веществ, участвующих в окислительно – восстановительных реакциях зависят от изменения степеней окисления элементов, входящих в эти вещества, что учитывается фактором эквивалентности.

Фактор эквивалентности вещества, участвующего в окислительно – восстановительном процессе, меньше единицы во столько раз, сколько электронов ( $N_e$ ) теряет или присоединяет одна частица вещества:

$$f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{N_e}, \text{ тогда молярная масса эквивалента вещества равна } M_{\text{Э}} = \frac{M}{N_e}.$$

Пример 2. Определить фактор эквивалентности и молярные массы эквивалентов перманганата калия (окислителя) и сахарозы (восстановителя) в реакции

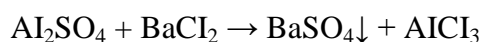


В данной реакции степень окисления Mn изменяется от +7 ( $\text{KMnO}_4$ ) до +2 ( $\text{MnSO}_4$ ), а углерода – от 0 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) до +4 ( $\text{CO}_2$ ). Следовательно, для перманганата калия фактор эквивалентности  $f_{\text{ЭКВ}} = 1 : 5$ , а для сахарозы  $f_{\text{ЭКВ}} = 1 : 48$ , так как в её молекулу входит 12 атомов углерода. Тогда  $M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) = 158 : 5 = 31,6$  г/моль, и  $M_{\text{Э}}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342 : (12 \cdot 4) = 7,1$  г/моль.

Молярная масса эквивалента вещества, участвующего в реакции ионного обмена и в реакциях комплексообразования, определяется числом ионов ( $N_i$ ) и зарядом ионов ( $z_i$ ), которыми оно обменивается с другим веществом. Фактор эквивалентности в таких

реакциях равен:  $f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{N_i \cdot |z_i|}$ .

Пример 3. В реакции между водными растворами сульфата алюминия и хлорида бария, описываемой схемой



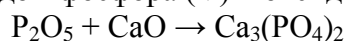
фактор эквивалентности соли  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  может быть рассчитан либо по числу ионов алюминия, замещённых ионами бария, либо по числу сульфат – ионов, образующих с ионами бария осадок. И в том и в другом случае результат одинаков:  $f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{2 \cdot 3} = \frac{1}{6}$ .

$$M_{\text{Э}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{M}{6} = \frac{342}{6} = 57 \text{ г/моль}.$$

Для солеобразующих оксидов (основных, кислотных, амфотерных) фактор эквивалентности определяется числом катионов соответствующего оксиду основания или анионов соответствующей оксиду кислоты и их зарядом.

16

Пример 4. В реакции между оксидом фосфора (V) и оксидом кальция



Фактор эквивалентности  $\text{P}_2\text{O}_5$ , образующего два трёхзарядных фосфат иона ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), равен 1/6, а для  $\text{CaO}$ , дающего один двухзарядный катион ( $\text{Ca}^{2+}$ ), 1/2.

Объем, занимаемый при данных условиях молярной массой эквивалента газообразного вещества, называется молярным объемом эквивалента этого вещества –  $V_{\text{мЭ}}$  и выражается в литрах.

Например: Молярный объем любого газа при н.у. равен 22,4 л. Отсюда следует, что эквивалентный объем водорода, молекула которого состоит из двух атомов, т.е. содержит 2 моля водорода, будет равен  $V_{\text{мЭ}}(\text{H}_2) = 22,4 : 2 = 11,2$  л.

Молярные массы эквивалентов сложных веществ можно вычислить по формулам (без учёта реакции, в которых они участвуют):

$$M_3(\text{кислоты}) = \frac{M_{\text{КИСЛОТЫ}}}{\text{основность кислоты}},$$

$$M_3(\text{основания}) = \frac{M_{\text{ОСНОВАНИЯ}}}{\text{кислотность основания}},$$

$$M_3(\text{соли}) = \frac{M_{\text{СОЛИ}}}{\text{степень окисления металла} \cdot \text{число атомов металла}},$$

$$M_3(\text{оксида}) = \frac{M_{\text{ОКСИДА}}}{\text{число атомов элемента} \cdot \text{степень окисления элемента}}.$$

### Примеры решения задач по теме

#### **Молярная масса. Количество вещества.**

Задача 1. Какое количество вещества алюминия содержится в образце этого металла массой 10,8 г?

Любая задача начинается с записи «Дано».

Дано:  $m = 10,8 \text{ г}$   
Найти  $\nu(\text{Al})$ , моль-?

Решение:  
Находим молярную массу алюминия:  
 $M(\text{Al}) = 27 \text{ г/моль}$

По формуле  $M = m/\nu$  определяем количество вещества в образце.  
 $\nu(\text{Al}) = \frac{m}{M}; \quad \nu(\text{Al}) = \frac{10,8}{27 \text{ моль}} = 0,4(\text{моль})^*$

Ответ: 0,4 моль

\*В этом и последующих примерах обозначение единицы измерения пишется после числового значения величины в конце расчёта и во всех промежуточных вычислениях (в соответствии с принятым стандартом). В учебной литературе по химии встречается и такая запись, где единица измерения вставляется в формулу.

Задача 2 Определите массу карбоната натрия количеством вещества 0,25 моль.

Дано:  $\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,25 \text{ моль}$   
Найти:  $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ , г - ?

Решение:  
Молярная масса карбоната натрия составляет:  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2M(\text{Na}) + M(\text{C});$   
 $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = (2 \cdot 23 + 12 + 3 \cdot 16) \text{ г/моль}$   
Определяем массу  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

$$m = \nu \cdot M$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,25 \cdot 106 = 26,5 \text{ (г)}$$

Ответ: 26,5 г

#### **Расчеты по химическим формулам. Массовая доля.**

Термин «доля» означает часть от какой-то величины. Для химического элемента, находящегося в смеси с другими веществами, может быть найдена массовая доля, молярная доля, объёмная доля. Для вычисления доли одного из веществ нужно его массу (число молей, объём) разделить на сумму масс (молей, объёмов) всех составных частей.

$$\omega(v - va) = \frac{m(v - va)}{m(\text{системы})}$$

Аналогично можно вычислить массовую долю одного из элементов в сложном веществе. Для этого массу элемента делят на массу всего вещества:

$$\omega(\varepsilon) = \frac{m(\text{элемента})}{m(\nu - \nu a)} \text{ или}$$

массовая доля элемента определяется по формуле:

$$\omega(\varepsilon) = \frac{n \text{Ar}(\varepsilon)}{M(\nu - \nu a)}$$

где  $\omega(\varepsilon)$  – массовая доля элемента;

$n$  – число атомов элемента в соединении;

$\text{Ar}(\varepsilon)$  – атомный вес элемента, а.е.м;

$M(\nu - \nu a)$  – молярная масса вещества, г/моль.

Задача 1. Вычислите массовую долю углерода в карбиде кальция.

Дано:  $\text{CaC}_2$   
 $\text{Ar}(\text{C}) = 12 \text{ а.е.м.}$

Найти  $\omega(\text{C})$  % -?

Решение:

$$M(\text{CaC}_2) = 40 + 12 \cdot 2 = 64 \text{ г/моль}$$

$$\omega(\text{C}) = \frac{n \cdot \text{Ar}(\text{C})}{M(\text{CaC}_2)} = \frac{2 \cdot 12}{64} = 0,375 \text{ или } 37,5\%$$

Ответ: 37,5%

Задача 2. Сколько железа можно получить из 20 т оксида железа (III).

Дано:  
 $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 20 \text{ т}$

Найти  $m(\text{Fe}), \text{ т}$ ?

Решение:

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 55,9 \cdot 2 + 16 \cdot 3 = 159,8 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Fe}) = 55,9 \cdot 2 = 111,8 \text{ г/моль}$$

Составляем пропорцию:

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \ 159,8 \text{ г/моль} \quad \text{---} \quad M(\text{Fe}) \ 111,8 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \ 20 \text{ т} \quad \text{---} \quad m(\text{Fe}), \text{ т}$$

$$m(\text{Fe}) = \frac{111,8 \cdot 2}{159,8} = 14$$

Ответ: 14 т

Задача 3. Определить массовую долю воды в кристаллогидрате  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Решение:

Находим молярную массу кристаллогидрата

$$M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 64 + 32 + 64 + 90 = 250 \text{ г/моль}$$

Вклад воды составляет 90 г.

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{90}{250} \cdot 100 = 36,0\%$$

Ответ: 36,0%

### Вывод химических формул.

Различают простейшие и истинные (молекулярные) формулы химических соединений. Простейшая формула отвечает наименьшему отношению между числом атомов элементов, входящих в молекулу соединения.

Истинная формула указывает на действительное число атомов в молекуле, отвечающее наименьшему соотношению. Для установления истинной формулы нужно знать не только процентный (по массе) состав, но и молярную массу соединения.

Молекулярная и простейшая формула могут совпадать и не совпадать. Например:

Название вещества	Молекулярная формула	Простейшая формула	Примечание
Серная кислота	$H_2SO_4$	$H_2SO_4$	Формулы совпадают
Этиловый спирт	$C_2H_6O$	$C_2H_6O$	Формулы совпадают
Глюкоза	$C_6H_{12}O_6$	$CH_2O$	Формулы не совпадают

Установить простейшую формулу – это значит найти соотношение между числом молей каждого элемента и преобразовать его в виде целых чисел, не имеющих общего делителя. Для этого удобно обозначать индексы в формуле буквами  $x, y, z$  ( $A_x, B_y, C_z$ ) и т.д., т.е. найти соотношение  $x : y : z$ .

Задача 1. Определить простейшую формулу химического соединения, если массовая доля составляющих его элементов равны: натрия – 43,4%, углерода – 11,32%, кислорода – 45,28%.

Исходя из физического смысла понятия «массовая доля» получим: в 100 г вещества содержится 43,4 г натрия, 11,32 г углерода, 45,28 г кислорода.

Дано:

$$m(Na) = 43,40 \text{ г}$$

$$m(C) = 11,32 \text{ г}$$

$$m(O) = 45,28 \text{ г}$$

Найти:  $Na_x C_y O_z$  - ?

Решение:

Находим молярные массы элементов.

$$M(Na) = 23 \text{ г/моль}, M(C) = 12 \text{ г/моль},$$

$$M(O) = 16 \text{ г/моль}.$$

Находим число молей каждого элемента.

$$v(Na) = 43,40 : 23 = 1,89 \text{ (моль)};$$

$$v(C) = 11,32 : 12 = 0,94 \text{ (моль)};$$

$$v(O) = 45,28 : 16 = 2,83 \text{ (моль)}.$$

Записываем отношение между числом молей

$$x : y : z = 1,89 : 0,94 : 2,83$$

Делим все члены пропорции на меньшее из них

$$\frac{1,89}{0,94} \div \frac{0,94}{0,94} \div \frac{2,83}{0,94} = 2 \div 1 \div 3$$

Простейшая формула вещества  $Na_2 CO_3$

Задача 2. При сжигании 4,2 г органического вещества получено 13,2 г углекислого газа ( $CO_2$ ) и 5,4 мл воды. Плотность паров этого вещества по воздуху равна 2,9. Установите молекулярную формулу.

Дано:

$$m(\text{в-ва}) = 4,2 \text{ г}$$

$$m(CO_2) = 13,2 \text{ г}$$

$$V(H_2O) = 5,4 \text{ мл}$$

$$D_{\text{возд}} = 1,52$$

Найти:  $C_x H_y O_z$  - ?

Решение:

1. Находим массы C, H в веществе.

$$M(CO_2) = 44 \text{ г/моль}$$

$$44 \text{ г } CO_2 \text{ ————— } 12 \text{ г } C$$

$$3,52 \text{ г } CO_2 \text{ ————— } m \text{ г } C$$

$$m(C) = \frac{3,52 \cdot 12}{44} = 0,96 \text{ (г)}$$

$$M(H_2O) = 18 \text{ г/моль}$$

$$18 \text{ г } H_2O \text{ ————— } 2 \text{ г } H$$

$$1,44 \text{ г } H_2O \text{ ————— } m \text{ г } H$$

$$m(H) = \frac{1,44 \cdot 2}{18} = 0,16 \text{ (г)}$$

2. Определяем, содержался ли в веществе кислород.

$$m_c + m_H = 0,96 + 0,16 = 1,12 \text{ Масса образца } - 1,76 \text{ г}$$

Вывод: вещество содержит кислород

3. Находим массу кислорода

$$m(O) = 1,76 - 1,12 = 0,64 \text{ (г)}$$

4. Находим молярную массу вещества по

данным условия задачи:

$$M = 29 \cdot D_{\text{возд}} = 29 \cdot 1,52 = 44,08$$

5. Через пропорции находим массу каждого элемента в одном моле вещества

$$1,76 \text{ г в-ва} \text{ --- } 0,96 \text{ г C}$$

$$44 \text{ г в-ва} \text{ --- } m \text{ г C}$$

$$m(C) \frac{44 \cdot 0,96}{1,76} = 24 \text{ (г)}$$

$$1,76 \text{ г в-ва} \text{ --- } 0,16 \text{ г H}$$

$$44 \text{ г в-ва} \text{ --- } m \text{ г H}$$

$$m(H) = \frac{44 \cdot 0,16}{1,76} = 4 \text{ (г)}$$

$$1,76 \text{ г в-ва} \text{ --- } 0,64 \text{ г O}$$

$$44 \text{ г в-ва} \text{ --- } m \text{ г O}$$

$$m(O) = \frac{44 \cdot 0,64}{1,76} = 16 \text{ (г)}$$

6. Находим число молей каждого элемента в одном моле вещества

$$\nu(C) = 24 : 12 = 2 \text{ (моль)}$$

$$\nu(H) = 4 : 1 = 4 \text{ (моль)}$$

$$\nu(O) = 16 : 16 = 1 \text{ (моль)}$$

7. Вместо индексов x, y, z ставим в формуле число молей каждого элемента. Получаем  $C_2H_4O$  (уксусный альдегид).

### Газовые законы. Закон Авогадро.

Задача 1. Какую массу будет иметь азот объёмом 30 л при н.у. ?

Дано:

$$V = 30 \text{ л}$$

н.у.

Найти:  $m(N_2)$ , г - ?

Решение:

Молярный объём газа при н.у. равен 22,4 л/моль

$$V = \frac{V}{\nu}; \nu(N_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{30}{22,4} = 1,34 \text{ (моль)}$$

$$m(N_2) = M \cdot \nu = 28 \cdot 1,34 = 37,52 \text{ (г)}$$

Ответ: 37,52 г

Задача 2. Вычислить объём занимаемый 7 г оксида углерода (II) при  $7^{\circ}C$  и 103974 Па

Дано:

$$m(CO) = 7 \text{ г} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$$

$$T = 7^{\circ}C = 280K$$

$$P = 103974 \text{ Па}$$

Найти  $V(CO)$ , л - ?

Решение:

$$M(CO) = 28 \text{ г/моль} = 28 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$$

Из уравнения Менделеева –Клапейрона выводим объём газа:

$$V(CO) = \frac{mRT}{MP} = \frac{7 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 280}{28 \cdot 10^{-3} \cdot 103974} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 5,6 \text{ л}$$

Ответ: 5,6 л

Задача 3: Определить плотность бромоводорода по водороду и по воздуху.

Решение:

$$D_{\text{омн}} = \frac{M_1}{M_2}; D_{\text{H}_2}(\text{HBr}) = \frac{M(\text{HBr})}{M(\text{H}_2)} = \frac{81}{2} = 40,5$$

$$D_{\text{возд}}(\text{HBr}) = \frac{M(\text{HBr})}{M_{\text{возд}}} = \frac{81}{29} = 2,8$$

Ответ: 40,5 и 2,8

### **Эквиваленты и молярные массы эквивалентов простых и сложных веществ. Закон эквивалентов.**

При решении задач 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. Таким образом, молярная масса эквивалента химического соединения равна сумме молярных масс эквивалентов составляющих его частей.

Приведенные ниже примеры иллюстрируют основные методы определения молярных масс эквивалента простых веществ: метод прямого определения (см. задача 1); аналитический метод (см. задача 2); электрохимический метод (см. задача 3) и метод вытеснения водорода (см. задача 4).

Для краткости слова «молярная масса эквивалента» заменены словом «эквивалент»

Задача 1: При сжигании 2,28 г металла было получено 3,78 г его оксида. Определить эквивалентную массу металла.

<p>Дано:</p> <p><math>m(\text{Me}) = 2,28 \text{ г}</math></p> <p><math>m(\text{MeO}) = 3,78 \text{ г}</math></p> <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 5px 0;"/> <p>Найти: <math>M_{\text{э}}(\text{Me}) - ?</math></p>	<p style="text-align: center;">Решение:</p> <p>Находим массу кислорода, пошедшего на окисление металла: <math>3,78 - 2,28 = 1,5 \text{ г}</math></p> <p>Молярная масса эквивалента кислорода <math>M_{\text{э}}(\text{O}_2) = 8 \text{ г/моль}</math></p> <p>Используем закон эквивалентов <math>\frac{m(\text{Me})}{m(\text{O}_2)} = \frac{M_{\text{э}}(\text{Me})}{M_{\text{э}}(\text{O}_2)}</math></p>
---	---

$$\frac{2,28}{1,5} = \frac{M_{\text{э}}(\text{Me})}{8}; M_{\text{э}}(\text{Me}) = 12,16 \text{ г/моль}$$

Ответ: 12,16 г/моль

Задача 2: Вычислить молярную массу эквивалента металла, если установлено химическим анализом, что сульфид металла содержит 67,15 % металла (по массе), а эквивалент серы равен 16.

<p>Дано:</p> <p><math>\text{Me} = 67,15\% \text{ (по массе)}</math></p> <p><math>M_{\text{э}}(\text{S}) = 16 \text{ г/моль}</math></p> <p>Найти: <math>M_{\text{э}}(\text{Me}) - ?</math></p>	<p style="text-align: center;">Решение:</p> <p>67,15 массовой части металла соединяются 32,85 части массы серы (100-67,15), а молярная масса эквивалента металла соединяются с молярной массой эквивалента серы (закон эквивалентов)</p> $M_{\text{э}}(\text{Me}) = \frac{M_{\text{э}}(\text{S}) \cdot m(\text{Me})}{m(\text{S})} = \frac{16 \cdot 67,15}{32,85} = 32,71 \text{ г/моль}$
---	--

Ответ: 32,71 г/моль

Задача 3: Определить эквивалент никеля, если для выделения на катоде 4 г металла было пропущено через раствор его соли 13150 кулонов (Кл) электричества.

<p>Дано:  <math>m(\text{Ni})=4 \text{ г}</math>  <math>Q=13150 \text{ Кл}</math></p> <hr/> <p>Найти: <math>M_{\text{Э}}(\text{Ni})</math>-?</p>	<p>Решение:          В соответствии с уравнением, объединяющим первый и второй закон Фарадея,</p> $m = \frac{\text{Э}}{F} Q, \text{ где } m\text{-масса продукта электролиза,}$ <p><math>\text{Э}</math> - эквивалент металла, (молярная масса эквивалента)  <math>F</math> - число Фарадея (96500 Кл)  <math>Q</math> - количество прошедшего через р-р электричества.</p>
---	---

$$M_{\text{Э}}(\text{Ni}) = \frac{mF}{Q} = \frac{4 \cdot 96500}{13150} = 29,35 \text{ г / моль}$$

Ответ: 29,35 г/моль

Задача 4: При взаимодействии 5 г металла с кислотой выделилось 2,8 л водорода (н.у.). Вычислить эквивалент металла.

<p>Дано:  <math>m(\text{Me})=5 \text{ г}</math>  <math>V=2,8 \text{ л (н.у.)}</math></p> <hr/> <p>Найти: <math>M_{\text{Э}}(\text{Me})</math>-?</p>	<p>Решение:          По определению эквивалент металла вытеснит из кислоты эквивалент (11,2 л) водорода (н.у.). Составим пропорцию:</p> $\begin{array}{l} 5 \text{ г Me} - 2,8 \text{ л H}_2 \\ M_{\text{Э}}(\text{Me}) - 11,2 \text{ л H}_2 \end{array}$ $M_{\text{Э}}(\text{Me}) = \frac{5 \cdot 11,2}{2,8} = 20 \text{ г/моль}$
---	--

Ответ: 20 г/моль

Задача 5: При растворении 0,27 г металла в кислоте выделилось 118 мл водорода при 21°C и 101,8кПа. Определить эквивалент металла.

<p>Дано:  <math>m(\text{Me})=0,27 \text{ г}</math>  <math>V=118 \text{ мл}</math>  <math>T=21^\circ\text{C}=294\text{K}</math>  <math>P=101,8 \text{ кПа}</math></p> <hr/> <p>Найти: <math>M_{\text{Э}}(\text{Me})</math>-?</p>	<p>Решение:          Приведём объём выделившегося водорода к нормальным условиям по формуле объединенного закона Бойля-Мариотта и Гей –Люссака:</p> $V_0 = \frac{PVT_0}{P_0T} = \frac{101,8 \cdot 118 \cdot 273}{101,3 \cdot 294} = 110 \text{ мл}$
---	---

По закону эквивалентов находим:

$$M_{\text{Э}}(\text{Me}) = \frac{V_{\text{Э}(\text{H}_2)} \cdot m(\text{Me})}{V_{\text{H}_2}} = \frac{11200 \cdot 0,27}{110} = 27,49 \text{ г / моль}$$

$V_{\text{Э}(\text{H}_2)}$  – это мольный объём водорода при н.у. , равный 11,2 л (11200мл)

Ответ: 27,49 г/моль

#### Вопросы для самоконтроля

1. Какие условия для газов считаются нормальными?
2. Какова формулировка закона Авогадро? Какой вывод из него следует? Что называется числом Авогадро?
3. Что является единицей количества вещества? Что такое мольный объём, чему он равен?
4. В чём различие понятий молярной (мольной) и молекулярной массы вещества?

5. Как формулируется закон кратных отношений?
6. Что называется эквивалентом (молярной массой эквивалента) простого вещества?
7. Как формулируется закон эквивалентов?
8. Какие существуют экспериментальные и вычислительные методы определения эквивалента (молярной массы эквивалента) простого вещества?
9. Какую информацию можно извлечь из формулы химического соединения?
10. Чем отличаются понятия «простейшей» и «истинной» формул химического соединения?

### **Контрольные задания**

1. Имеется 126 г азотной кислоты. Сколько молей  $\text{HNO}_3$  в них содержится? Ответ: 2 моля.
2. Сколько граммов оксида серы (IV) нужно взять, чтобы иметь столько же молекул, сколько их содержится в 36 г воды? Ответ: 128 г.
3. Сколько граммов оксида углерода (IV) нужно взять, чтобы иметь столько молекул, сколько содержится атомов в 6 г магния? Ответ: 11 г.
4. В каком количестве меди содержится столько же атомов, сколько их в 16 г серы? Ответ: 0,5 моль.
5. Сколько граммов железа в 44 г сульфида железа (II),  $\text{FeS}$ ? Ответ: 28 г.
6. Сколько граммов ртути содержится в 434 г оксида ртути  $\text{HgO}$ ? Ответ: 400 г.
7. В каком количестве карбоната меди,  $\text{CuCO}_3$ , содержится 32 г меди? Ответ: 62 г.
8. В каком количестве оксида железа (III) содержится 56 г железа? Ответ: 80 г.
9. Какое количество вещества содержится в оксиде серы (VI) массой 12 г? Ответ: 0,15 моль.
10. Определите количество вещества брома  $\text{Br}_2$ , содержащееся в молекулярном бrome массой 12,8 г. Ответ: 0,08 моль.
11. Определите массу иодида натрия  $\text{NaI}$  количеством вещества 0,6 моль. Ответ: 90 г.
12. Какое количество вещества атомарной серы содержится в сульфиде железа (II) массой 22 г? Ответ: 0,25 моль.
13. Определите количество вещества атомарного бора, содержащегося в тетраборате натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  массой 40,4 г. Ответ: 0,8 моль
14. Сколько структурных единиц содержится в молекулярном иоде массой 50,8 г? Ответ:  $1,2 \cdot 10^{23}$ .
15. Сколько атомов фосфора содержится в тетрафосфоре  $\text{P}_4$  массой 155 г? Ответ:  $3 \cdot 10^{24}$ .
16. В каком количестве вещества оксида серы (IV) содержится такое же число атомов серы, что и в пирите  $\text{FeS}_2$  массой 24 г? Ответ: 0,4 моль.
17. Рассчитать, сколько граммов железа содержится в 0,5 моль магнитного оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Ответ: 84 г.
18. Сколько граммов ртути содержится в 10 моль оксида ртути (II)? Ответ: 2000 г.
19. Сколько граммов алюминия содержится в 5 моль оксида алюминия? Ответ: 270 г.
20. Сколько граммов фосфора и сколько граммов кислорода содержится в 3 молях оксида фосфора (V)? Ответ: 186 г и 80 г.
21. Рассчитайте массовую долю марганца в оксиде марганца (IV) и оксиде марганца (VII).  
Ответ: 63,2 % и 49,5 %.
22. Определите массовую долю кристаллизационной воды в дигидрате хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ответ: 14,75 %.
23. Вычислить массовую долю (%) каждого из элементов в соединениях: а)  $\text{MgCO}_3$ , б)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в)  $\text{Ba(OH)}_2$ .
24. Вычислить массовую долю (%) каждого из элементов в соединениях: а)  $\text{CaCO}_3$ , б)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , в)  $\text{Mg(OH)}_2$ .
25. Вычислить массовую долю (%) каждого из элементов в соединениях: а)  $\text{Ca(OH)}_2$ , б)  $\text{HPO}_3$ , в)  $\text{BaCO}_3$ .
26. Вычислить массовую долю (%) каждого из элементов в соединениях: а)  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , б)  $\text{KOH}$ , в)  $\text{FeSO}_4$ .
27. Вычислить массовую долю (%) каждого из элементов в соединениях: а)  $\text{MgSO}_4$ , б)  $\text{Zn(OH)}_2$ , в)  $\text{PbCO}_3$ .

28. Вычислить массовую долю (%) каждого из элементов в соединениях: а)  $FePO_4$ , б)  $NaCO_3$  в)  $Al(OH)_3$ .
29. Вычислить, сколько граммов кислорода содержится в 16 г оксида серы (IV). Ответ: 8 г.
30. Сколько граммов свинца можно получить из 20 г  $PbO$ ? Ответ: 18,6 кг.
31. Вычислить массовую долю (%) кислорода в оксиде меди  $CuO$ , в оксиде ртути  $HgO$  и в оксиде железа  $Fe_2O_3$ .
32. Вычислить сколько меди можно получить из 80 т оксида меди  $CuO$ . Ответ: 63,9 г.
33. Сколько железа можно получить из 1 т железной руды, содержащей 92% (по массе)  $Fe_2O_3$ . Ответ: 0,644 г.
34. Неочищенный сульфат магния содержит 96% (по массе)  $MgSO_4$ . Сколько магния можно получить из 10 т этого сырья? Ответ: 1,94 г.
35. Вычислить, в какой железной руде выше содержания железа:  $Fe_2O_3$ ,  $FeS_2$ ,  $FeCO_3$ .
36. Вычислить, в какой руде выше содержание серы:  $Cu_2S$ ,  $FeS_2$ ,  $PbS$ .
37. Вычислить, сколько фосфора содержится в 1 кг: а) костяной муки, содержащей 82% (по массе)  $Ca_3(PO_4)_2$ ; б) двойного суперфосфата, содержащего 92% (по массе)  $Ca(H_2PO_4)_2$ .
38. Вычислить массу азота, содержащуюся в 1 кг: а) калийной селитры  $KNO_3$ ; б) цианамид кальция  $CaCN_2$ ; в) карбамида  $CO(NH_2)_2$ .
39. Вычислить, сколько калия содержится в 1 кг: а) сильвина  $KCl$ ; б) поташа  $K_2CO_3$ .
40. Вычислить массовую долю (%) элементов в воде.
41. Определите простейшую формулу химического соединения, если массовые доли составляющих его элементов равны: натрия – 43,40%, углерода – 11,32%, кислорода – 45,28%.
42. Установить молекулярную формулу органического вещества, содержащего 80% углерода и 20% водорода, если плотность вещества по водороду равна 15.
43. При сжигании 4,2 г органического вещества получено 13,2 г углекислого газа и 5,4 мл воды. Плотность паров этого вещества по воздуху равна 2,9. Установите молекулярную формулу вещества.
44. Установите простейшую формулу вещества по данным о молярном содержании элементов в исследуемом образце: 1,2 моль углерода и 2,4 моль серы.
45. Установите простейшую формулу вещества по данным о массовом содержании элементов в образце: 0,48 г углерода и 5,68 г хлора.
46. Установите простейшую формулу вещества по данным о массовых долях элементов: фосфора – 56,36% и кислорода – 43,64%.
47. Установите простейшую формулу вещества, в состав которого входят сера и кислород в массовом соотношении 1:1.
48. Установите простейшую формулу вещества, в состав которого входят медь, сера и кислород в массовом отношении 2:1:2.
49. Установите молекулярную формулу вещества, если массовые доли, входящие в состав вещества элементов, составляют: азота – 30,43%, кислорода – 69,57%. Плотность вещества по водороду равна 46.
50. Установите молекулярную формулу вещества, если в исследуемом образце содержится: 7,2 г углерода, 1,2 г водорода и 9,6 г кислорода. Молярная масса вещества составляет 180 г/моль.
51. Установите молекулярную формулу вещества, если в состав его входит хлора – 59,66%, серы – 26,89% и кислорода – 13,45%. Плотность по водороду составляет 59,6.
52. Установите молекулярную формулу вещества по данным о составе продуктов сгорания образца. При сжигании образовалось 17,6 г углекислого газа и 7,2 г воды. Плотность вещества по воздуху равна 1,931.
53. Установите молекулярную формулу вещества, если при сжигании 6,0 г вещества образовалось 8,8 г  $CO_2$  и 3,6 г  $H_2O$ . Плотность паров вещества по водороду равна 30.
54. Установите молекулярную формулу вещества, если при сжигании 5,6 г вещества образовалось 8,96 л углекислого газа (н.у.) и 7,2 г воды. Плотность вещества по азоту равна 1.
55. Установите молекулярную формулу вещества, если при сжигании 2,8 г вещества образовалось 8,8 г углекислого газа и 3,6 г воды. Масса 1 л сжигаемого газообразного вещества при н.у. равна 2,5 г.
56. Установите молекулярную формулу вещества, если при сжигании 4,6 г вещества образовалось 3,36 л углекислого газа (н.у.) и 3,6 г воды. Молярная масса вещества 92 г/моль.
57. Установите молекулярную формулу вещества, если при сжигании 3,3 г хлорсодержащего органического вещества получено 1,493 л углекислого газа (н.у.) и 1,2 г воды. После превращения

- всего хлора, содержащегося в данном количестве вещества, в хлорид серебра получено 9,56 г AgCl. Плотность паров вещества по водороду равна 49,5 г.
58. Установите молекулярную формулу вещества, если при сжигании 1,64 г некоторого органического вещества в избытке кислорода было получено 1,12 л углекислого газа (н.у.) и 1,26 мл воды. В трубке для сжигания осталось 1,06 г несгораемого остатка, представляющего собой карбонат натрия.
59. Вывести истинную формулу соединения, содержащего 32,43% натрия, 22,55% серы и 45,02% кислорода. Молекулярная масса соединения равна 142.
60. Вывести истинную формулу соединения, молярная масса которого равна 84 г/моль, а содержание элементов следующее: 28,5% магния, 14,3% углерода и 57,2% кислорода.
61. Каким станет давление газа, занимающего при постоянной температуре объем 3,5 л ( $P=98,4$  кПа), если уменьшите его объем до 2 литров? Ответ: 172,2 кПа.
62. В цилиндре с поршнем объем газа, составляющий 1,25 литров под давлением 101,3 кПа, увеличили при той же температуре до 3,5 литров. Каким станет давление газа? Ответ: 36,18 кПа.
63. Вычислить объем газа, занимавшего при н.у. 1 л, если его нагреть до  $500^{\circ}\text{C}$  (давление постоянное). Ответ: 2,832 л.
64. При  $20^{\circ}\text{C}$  давление в баллоне с азотом равно 3,2 МПа. При какой температуре давление станет равным 3,8 МПа? Ответ:  $75^{\circ}\text{C}$ .
65. Газ при 300К объем  $0,3\text{ м}^3$ . Вычислить при какой температуре объем газа станет равным  $1\text{ м}^3$  ( $P=\text{const}$ ). Ответ: 1000К.
66. Привести к нормальным условиям 608 мл газа, имеющего температуру  $91^{\circ}\text{C}$  и давление 98642 Па. Ответ: 444 л.
67. При  $20^{\circ}\text{C}$  и 81313 Па газ занимает объем 0,68 л. Вычислить объем газа при н.у. Ответ: 0,5 л.
68. Вычислить молекулярную массу газа, если относительная плотность его по воздуху равна 1,45. Ответ: 42.
69. Плотность газа по кислороду 0,875. Вычислить молярную массу газа. Ответ: 28 г/моль.
70. Плотность газа по азоту равна 1,214. Вычислить молярную массу газа. Ответ: 34 г/моль.
71. Определить какие газы тяжелее, а какие легче воздуха:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Cl}_2$ . Во сколько раз? Ответ: 1,59; 0,97; 2,45 раза.
72. Вычислить относительную плотность по водороду следующих газов:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{F}_2$ . Ответ: 8,5; 15; 19.
73. Вычислить какой объем (н.у.) займет 1 г водорода, метана, угарного газа. Ответ: 11,2 л; 1,4 л; 0,8 л.
74. Вычислить массу 1 л следующих газов: азота, метана, гелия (н.у.). Ответ: 1,97 кг; 4,64 кг; 2,86 кг.
75. Вычислить, какой объем в мл займет (н.у.) 0,85 г  $\text{F}_2$ . Ответ: 501,6 мл.
76. Масса 1л газа (н.у.) равна 1,25 г. Вычислить молекулярную массу газа. Ответ: 28.
77. Масса 200 мл газа (н.у.) равна 0,143 г. Вычислить молярную массу газа. Ответ: 16 г/моль.
78. Вычислить массу 450 мл  $\text{SO}_2$  при  $80^{\circ}\text{C}$  и 98642 Па. Ответ: 0,97 г.
79. Сколько лет потребуется для того, чтобы пересчитать количество молекул, которое содержится в 1 г воды, если отсчитывать по одной молекуле в секунду? (Считать год равным 365 дням). Ответ:  $1,07 \cdot 10^{15}$  лет.
80. В каком объеме хлора ( $0^{\circ}\text{C}$ , 101,3 кПа) содержится  $10^{20}$  молекул? Ответ: 3,72 мл.
81. В результате реакции 4,45 г металла с водородом образовалось 5,10 г гидрида. Определить эквивалент металла. Ответ: 6,9.
82. Для реакции 0,44 г металла с бромом потребовалось 9,91 г брома, эквивалент которого 79,9. Определить эквивалент металла. Ответ: 9,0.
83. Определить эквивалент двухвалентного металла и назвать его, если для полного сгорания 3,2 г металла потребовалось 0,26 л кислорода (н.у.). Ответ: 68,66.
84. При взаимодействии пластинки металла массой 10,2 г с раствором сульфата меди (II) масса пластинки увеличилась на 1,41 г. Вычислить эквивалент металла, если эквивалент меди равен 31,77. Ответ: 27,92.
85. В оксиде свинца содержится 7,17% кислорода по массе. Определить эквивалент свинца. Ответ: 103,6.
86. Соединение металла с галогеном содержит 64,5% галогена, оксид того же металла содержит 15,4 кислорода (по массе). Определить эквивалент галогена. Ответ: 179,9.

87. В результате электролиза раствора бромида металла, содержащего 1,369 г соли, получено 0,390 г металла. Вычислить его эквивалент, если эквивалент брома равен 79,9. Ответ: 31,83.
88. Сколько литров водорода (н.у.) потребуется для восстановления 112 г оксида металла, содержащего 71,43% металла? Каков эквивалент металла? Ответ: 44,8 л; 20.
89. Вычислить атомную массу двухвалентного металла, если 2,2 г его вытесняют из кислоты 0,81 л водорода при 22<sup>0</sup>С и 101,8 кПа. Ответ: 65,4.
90. 1,96 г металла вытесняет из раствора кислоты 0,672 л водорода (н.у.). Определить эквивалент металла. Ответ: 32,7.
91. Вычислить эквивалент элемента, 1,2 г которого вытесняют из раствора кислоты при 20<sup>0</sup>С и 101100 Па 442 мл водорода. Ответ: 32,7.
92. Определить эквивалент индия, если для выделения 2,57 г индия через раствор его соли был пропущен ток силой 3,6А в течение 30 мин. Ответ: 38,3.
93. Ток силой 3А в течение 7 секунд выделяет из раствора соли 3,77 мг металла. Найти эквивалент металла. Ответ: 17,32.
94. При электролизе раствора бромида ток силой 2,5А в течение 6 мин 26 с выделил 799 мг брома. Определить эквивалент брома. Ответ: 79,9.
95. Определить эквивалент металла, выделение 0,16 г которого при электролизе раствора его соли потребовало пропускания тока силой 1,8А в течение 1,2 мин. Ответ: 107,9.
96. Определить фактор эквивалентности и молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя в реакции горения сероводорода с образованием диоксида серы и паров воды.
97. Определить фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента трифторида алюминия в реакции образования криолита  
 $\text{AlF}_3 + \text{NaF} = \text{Na}_3[\text{AlF}_6]$
98. Определить фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента фосфорной кислоты в следующих реакциях:
- а)  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 2\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ,  
 б)  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ,  
 в)  $3\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 2\text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$ .
99. Определить фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента карбоната калия в следующих реакциях:
- а)  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{HJ} \rightarrow \text{KHCO}_3 + \text{KJ}$ ,  
 б)  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HJ} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{KJ}$ .
100. Определить фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента  $\text{CO}_2$  в реакциях образования с раствором  $\text{NaOH}$ : а)  $\text{NaHCO}_3$ , б)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

## Тема 1.2 Структура атома. Периодический закон и периодическая система Д.И.Менделеева

- В основе современной теории строения атома лежат следующие основные положения:
1. Электрон имеет двойственную (корпускулярно-волновую) природу. Он может вести себя и как частица, и как волна.
  2. Для электрона невозможно одновременно точно измерить координату и скорость.
  3. Электрон в атоме не движется по определённым траекториям, а может находиться в любой части околоядерного пространства. Вероятность его нахождения в разных частях этого пространства неодинакова. Вся область пространства вокруг ядра, где движется электрон, называется электронным облаком. Часть электронного облака, где вероятность нахождения электрона достаточно велика (более 90-95%), называется атомной орбиталью (АО). В электронно-графических формулах и энергетических диаграммах обозначается в виде квантовой ячейки квадратом -□, кружка -○ или линейки  $\begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array}$ . Орбиталь может быть как свободной, так и заполненной одним или двумя электронами.
  4. Ядра атомов состоят из протонов и нейтронов (общее название – нуклоны). Число протонов в ядре равно заряду ядра (Z) и равно порядковому номеру элемента, а сумма чисел протонов и нейтронов (N) соответствует его массовому числу (A).  

$$A = N + Z.$$

Конкретное ядро атома с данным массовым числом и зарядом ядра называется нуклидом. Ядра классифицируются в зависимости от значения  $Z$  и  $N$ . Различают: изотопы, изотоны, изобары и изомеры.

Изотопы – ядра, имеющие одинаковое число протонов ( $Z = \text{const}$ ), например,  ${}^{35}_{17}\text{Cl}$  и  ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ .

Изотоны – ядра, содержащие равное число нейтронов ( $N = \text{const}$ ), например,  ${}^{13}_6\text{C}$  и  ${}^{14}_7\text{N}$ .

Изобары имеют равные массовые числа ( $Z + N = \text{const}$ ), например,  ${}^{13}_6\text{C}$  и  ${}^{13}_7\text{N}$ .

Изомеры – ядра, имеющие равные числа и нейтронов и протонов ( $Z = \text{const}$ ,  $N = \text{const}$ ), но неравные энергии связи ядер.

Распад ядер сопровождается излучением:

$\alpha$  – излучение – ядро гелия  ${}^4_2\text{He}$  (ион  $\text{He}^{2+}$ ),

$\beta$  – излучение – поток электронов высокой энергии.

$\gamma$  – электромагнитные волны более высокой частоты, чем рентгеновское излучение.

Естественные радиоактивные превращения подчиняются закону смещения Содди – Фаянса: в результате  $\alpha$  – распада образуется элемент порядковым номером смещённый на две клетки к началу периодической системы; при  $\beta$ -распаде образуется элемент, смещённый на одну клетку дальше к концу периодической системы; при  $\gamma$ -распаде смещения не происходит, так как не меняется ни масса атома, ни заряд.

Совокупность сложных движений электрона в атоме описывается квантовыми числами: главным  $n$ , орбитальным  $\ell$ , магнитным  $m_\ell$ , спиновым  $m_s$ . Квантовые числа принимают не любые, а определённые, дискретные (прерывные) значения. Соседние значения квантовых чисел различаются на единицу.

Главное квантовое число «n» определяет общую энергию электрона на данном энергетическом (квантовом) уровне и размеры электронных облаков. Величина «n» соответствует номеру электронного уровня, принимает значения целых чисел: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7... Максимальное число электронов на уровне ( $N_n$ ) определяется по формуле  $N_n = 2n^2$ , где  $n$  – номер уровня (величина главного квантового числа).

Орбитальное (побочное или азимутальное) квантовое число «ℓ» характеризует энергию электрона на энергетическом подуровне, форму электронной орбитали. Принимает значение 0, 1, 2, 3. Буквенное обозначение соответственно – s (шарообразная форма), p (форма гантели), d (форма двух перекрещивающихся гантелей) и f (ещё более сложная форма). Количество энергетических подуровней на энергетическом уровне равно номеру уровня.

N (уровень)	подуровни
1 (K)	s
2 (L)	s и p
3 (M)	s, p и d
4 (N)	s, p, d и f

Максимальное число электронов на энергетическом подуровне ( $N_\ell$ ) определяется по формуле:  $N_\ell = 2(2\ell + 1)$ , где  $\ell$  - величина орбитального квантового числа.

$\ell$	0(s)	1(p)	2(d)	3(f)
$N_\ell$	2	6	10	14

Магнитное квантовое число « $m_\ell$ » характеризует магнитные свойства электрона, зависящее от ориентации электронной орбитали в пространстве. Принимает значение от +1 до -1. Число значений для данного подуровня, равное  $(2\ell + 1)$ , соответствует числу орбиталей на данном энергетическом подуровне.

Подуровень	s	p	d	f
------------	---	---	---	---

Число орбиталей	– (одна)	--- (три)	----- (пять)	----- (семь)
-----------------	-------------	--------------	-----------------	-----------------

Спиновое квантовое число « $m_s$ » характеризует собственное состояние электрона, не связанное с его движением вокруг ядра. Спин электрона возникает за счёт вращения его вокруг собственной оси. Принимает значение  $+1/2$  и  $-1/2$ , что в электронно-графических формулах обозначается  $\uparrow$  и  $\downarrow$ .

Электроны в атоме должны отличаться хотя бы одним квантовым числом (принцип Паули), поэтому в атомной орбитали могут находиться не более двух электронов, различающихся своими спинами  $m_s = \pm 1/2$ .

Атомные орбитали заполняются электронами в порядке возрастания их энергии и в соответствии с правилами Клечковского. По правилам Клечковского, орбитали заполняются по мере увеличения сумм главного и орбитального квантовых чисел  $n + \ell$  (1-е правило), а при одинаковых значениях этой суммы – по мере увеличения главного квантового числа (2-е правило).

Заполнение электронами одного подуровня определяется правилом Хунда: суммарный спин атома в s-, p-, d- и других подуровнях должен быть максимальным. Заполнение квантовых ячеек происходит таким образом, что вначале электроны заполняют ячейки по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем в каждую орбиталь поступает второй электрон с противоположным спином. Правилу Хунда отвечает принцип минимальной энергии, при этом электрон занимает положение с минимальным запасом энергии на уровне и подуровне, оно является энергетически выгодным и устойчивым для него (такое состояние атома называется основным). При

других состояниях в атоме электроны будут находиться в возбуждённом состоянии с более высокой энергией. Подуровни атомов заполняются электронами в следующей последовательности:

Период	1	2	3	4	5	6	7
Подуровни	1s	2s2p	3s3p	4s3d4p	5s4d5p	6s4f5d6p	7s5f6d7p

Распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням отображается с помощью электронных формул. Существует несколько способов записи электронных формул:

В электронных формулах используются обозначения уровней и подуровней. Первым, цифровым символом обозначают номер уровня, а вторым, буквенным, символом (s, p, d, f) обозначают подуровень. Число электронов на подуровне обозначают верхним правым индексом. Например, для основного состояния атома натрия электронная формула:  ${}_{11}\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ . Читается электронная формула справа налево. Сумма верхних индексов должна быть равна общему числу электронов в атоме. Для атома натрия эта сумма  $2 + 2 + 6 + 1 = 11$ .

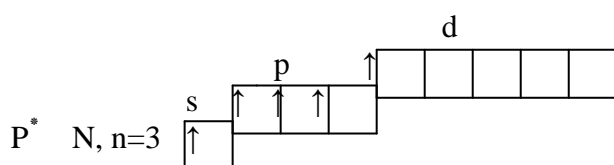
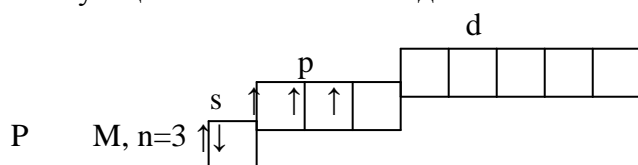
Учитывая, что p-электроны имеют три состояния, электронная формула натрия можно записать более подробно:  ${}_{11}\text{Na } 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^1$  Такая запись используется при изучении теории химической связи.

Иногда в электронных формулах указывают только число электронов на каждом энергетическом уровне:  ${}_{11}\text{Na} = 2.8.1$ .

Для более компактного написания электронной формулы используют электронный остов (заполненные энергетические подуровни, соответствующие электронным структурам атомов благородных газов)  ${}_{11}\text{Na} - [\text{Ne}]3s^1$ . Такая сокращённая запись наглядно выделяет валентные электроны, определяющие химические свойства атомов элемента.

Электронно – структурные формулы изображают атом элемента в виде совокупности орбиталей, которые называют также квантовыми ячейками. Следует отметить, что в электронно – структурных формулах в отличие от электронных изображают не только заполненные, но и вакантные орбитали валентных подуровней.

Это позволяет предсказать изменение валентности элемента в результате перехода атома в возбуждённое состояние. Атом в возбуждённом состоянии обозначают символом соответствующего элемента со звёздочкой.



При возбуждении атома происходит распаривание электронов более низкого подуровня и переход их на более высокий подуровень. Валентность фосфора при этом меняется с трёх в основном состоянии до пяти в возбуждённом состоянии.

При написании электронных формул следует учитывать так называемый «провал» электрона из подуровня  $ns$  в  $(n-1)d$ . Например, у атома хрома на внешнем уровне не два электрона, а один – второй электрон «провалился» на  $d$ -подуровень второго снаружи уровня, т.е.  $(n-1)d$ -подуровень. То же имеет место у Cu, Nb, Mo, Rb, Rh, Ag, Pt, Au, Pd. «Провал» электронов энергетически выгоден, так как образуются устойчивые электронные конфигурации.

Периодическое повторение химических свойств элементов является результатом периодического повторения электронного строения атомов, однако, каждый раз свойства элементов повторяются в новом качестве и каждый из элементов обладает неповторимой индивидуальностью. Среди важнейших периодических свойств атомов выделяют следующее:

- количество электрона на внешней электронной оболочке (заселенность –  $\omega$ )

- атомный и ионный радиусы ( $r$ ), определяемые как средние радиусы атома или иона, находимые из экспериментальных данных по межатомным расстояниям (атомные радиусы по Бреггу, атомные радиусы по Слейтеру и орбитальные радиусы). Измеряются в пм и нм.

- энергия ионизации (потенциал ионизации) –  $E_{и}$  – количество энергии, необходимое для отрыва электрона от свободного атома в основном состоянии и превращении его в катион. Измеряется обычно в электрон – вольтах (эВ) или килокалориях (1 ккал = 4,1840 кДж), 1эВ=96,48 кДж/моль. Удаление 1-го электрона с орбитали можно описать уравнением  $A = A^+ + e^- - E_{и}$ . С увеличением заряда ядра по периоду энергия ионизации возрастает, по группе – уменьшается.

- сродство к электрону ( $E_e$ ) – количество энергии, выделяющейся при присоединении дополнительного электрона к электронейтральному атому и превращении его в анион. Измеряется в эВ.  $A + e^- = A^- + E_e$ . С увеличением заряда ядра по периоду сродство к электрону возрастает, по группе – уменьшается.

- электроотрицательность (ЭО. или  $\chi$ ) – это мера способности атома элемента к приобретению отрицательного заряда при образовании химической связи. Измеряют в эВ. Вычисляют различными методами (метод расчёта по Р. Малликену, по шкале Л. Полинга). Между разностью электроотрицательностей взаимодействующих атомов и сдвигом электронного облака существует прямая зависимость. Чем больше разность электроотрицательности отдельных атомов, тем больше и степень ионности, образующейся связи, которую обычно оценивают в процентах.

- восстановительная активность (ВА.) определяется способностью атома отдавать электроны другому атому. Количественной мерой ВА. является энергия ионизации. Если энергия ионизации возрастает, то ВА. уменьшается и наоборот.

- окислительная активность (ОА.) определяется способностью атома присоединять электрон от другого атома. Количественной мерой ОА является сродство к электрону. Если сродство к электрону возрастает, то ОА увеличивается и наоборот.

Существуют и другие периодические свойства, такие как степень окисления, электролитические свойства и др.

### Примеры решения задач по теме

Задача 1. Записать электронную конфигурацию иона  $Mg^{2+}$ .

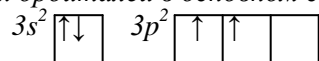
*Решение:* При написании электронных формул элементарных ионов сначала следует записать формулу атома в основном состоянии. Затем в случае образования катиона вычесть из числа электронов внешнего уровня соответствующее число электронов, а в случае аниона – прибавить.

$Mg - 2\bar{e} = Mg^{2+}$ . С внешнего уровня атома магния основного состояния удаляется два электрона. Таким образом, электронная формула иона магния записывается  ${}_{10}Mg^{2+} 1s^2 2s^2 2p^6$ .

Задача 2. Составьте электронную формулу атома кремния и сокращённую графическую схему заполнения электронами валентных орбиталей этого атома в основном и возбуждённом состояниях. Укажите возможные валентности атома в этих состояниях.

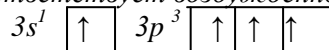
*Решение:* Атом кремния имеет порядковый номер 14, т.е. он содержит 14 электронов. В соответствии с правилами заполнения электронами атомных орбиталей составляем электронную формулу атома кремния:

${}_{14}Si 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ . Учитывая, что валентными орбиталями являются орбитали внешнего (третьего) электронного слоя, т.е. 3s- и 3p-орбитали. Графическая схема заполнения электронами этих орбиталей в основном состоянии атома имеет вид:



В основном состоянии атом кремния имеет 4 валентных и два неспаренных электрона. Валентность равна 2.

При затрате некоторой энергии один из спаренных 3s-электронов переходит на вакантную 3p-орбиталь, что соответствует возбуждённому состоянию атома:



В возбуждённом состоянии атом кремния имеет 4 неспаренных электрона. Валентность равна 4.

Задача 3. Учитывая положение в периодической системе, дать общую характеристику и указать основные химические свойства фосфора.

*Решение:* Фосфор находится в третьем периоде, в пятой А группе, порядковый номер 15, молярная масса ( $M = 31$  г/моль). Ядро атома состоит из 15 протонов и  $31 - 15 = 16$  нейтронов. 15 электронов расположены на трёх энергетических уровнях, на внешнем уровне находится 5 электронов. Электронная конфигурация:  ${}_{15}P 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ . Фосфор относится к р-элементам.

Наличие 5 электронов в наружном слое атома и главная подгруппа указывают на то, что это неметалл. Высшая (положительная) степень окисления фосфора совпадает с номером группы и равна +5. Низшая (отрицательная) степень окисления равна: номер группы  $- 8 = 5 - 8 = -3$ . Формула высшего оксида  $P_2O_5$ . Он проявляет кислотные свойства; формула водородного соединения –  $PH_3$ , водород в нём проявляет положительную степень окисления (+1), а фосфор – отрицательную (-3).

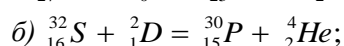
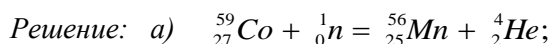
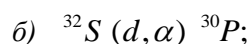
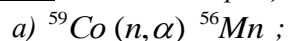
Задача 4. Изотоп 101-го элемента – менделевия (256) был получен бомбардировкой  $\alpha$  – частицами ядер атомов эйнштейния (253). Составьте уравнение этой ядерной реакции и напишите его в сокращённой форме.

*Решение:* Ядерная реакция связана с изменением состава ядер химических элементов. Превращение атомных ядер как при естественной, так и при искусственной радиоактивности

записывают в виде уравнений ядерных реакций. При составлении ядерных реакций следует соблюдать правило сохранения массы и заряда. Это означает, что суммы массовых чисел (цифры, стоящие у символа элементов слева вверху) и алгебраические суммы зарядов (цифры, стоящие слева внизу) частиц левой части уравнения равны правой части уравнения. Данную ядерную реакцию выражаем уравнением:  ${}_{99}^{253}\text{Es} + {}_2^4\text{He} = {}_{101}^{256}\text{Md} + {}_0^1n$

Сокращённая форма реакции имеет вид  ${}^{253}\text{Es}(\alpha, n){}^{256}\text{Md}$ . В скобках пишут бомбардирующую частицу, а через запятую – частицу, образующуюся при данном процессе. В сокращённых уравнениях частицы  ${}_2^4\text{He}$ ;  ${}_1^1\text{H}$ ;  ${}_1^2\text{D}$ ;  ${}_0^1n$  обозначают соответственно  $\alpha$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $n$ .

**Задача 5.** Исходя из сокращённой формы уравнения ядерной реакции, записать полное уравнение:



### Вопросы для самоконтроля

1. Какие вы знаете элементарные частицы? Укажите их основные характеристики.
2. Как подсчитать общее число атомных орбиталей в электронном слое по значению  $n$  для этого слоя?
3. Какие из 4-х разнообразных типов атомных орбиталей имеют наиболее сложную формулу?
4. Как можно подсчитать максимально возможное число электронов на уровне (ёмкость слоя) по значению главного квантового числа?
5. Если в  $p$ -орбиталях какого-либо слоя находятся 4 электрона, сколько из них имеют неспаренные спины и чему равно их суммарное спиновое число?
6. Могут ли ядра различных элементов при каком-либо условии изотопами?
7. Где применяются меченые атомы?
8. Чем современная формулировка периодического закона отличается от прежней формулировки и почему она является более точной?
9. Какой вариант периодической системы наиболее широко применяется и почему?
10. Какие характеристики атома можно назвать, зная: а) порядковый номер элемента в периодической системе; б) номер периода; в) номер и вид группы, в которой расположен элемент?

### **Контрольные задания**

101. Рассчитайте число нейтронов и протонов в атомах фосфора, серебра, алюминия, мышьяка.
102. Какой из элементов литий или калий обладает более выраженными металлическими свойствами? Объяснение дать на основании строения электронных оболочек данных атомов.
103. Напишите формулы водородных и высших кислородных соединений  $p$ -элементов IVА группы периодической системы.
104. Опишите химические свойства элемента с порядковым номером 23 по его положению в периодической системе.
105. Один из элементов, предсказанных Д.И. Менделеевым, образует оксид, массовая доля кислорода в котором составляет 0,305. Элемент проявляет в этом оксиде степень окисления, равную +4. Определите относительную атомную массу этого элемента и назовите его, укажите число протонов и нейтронов.
106. Элемент астат (изотоп  ${}_{85}^{211}\text{At}$ ) был получен облучением изотопа висмута  ${}_{83}^{209}\text{Bi}$   $\alpha$ -частицами. Напишите уравнение ядерной реакции в полной и сокращённой формах.
107. Допишите уравнение ядерной реакции и изобразите её в сокращённой форме  ${}_{24}^{52}\text{Cr} + n \rightarrow {}_{23}^{52}\text{V} + \dots$

108. Допишите уравнение ядерной реакции и изобразите её в сокращённой форме  
 ${}_{92}^{239}\text{U} \rightarrow {}_{93}^{239}\text{Np} + \dots$
109. Допишите уравнение ядерной реакции и изобразите её в сокращённой форме  
 ${}_{25}^{55}\text{Mn} + n \rightarrow {}_{23}^{52}\text{V} + \dots$
110. Рассчитайте число протонов и нейтронов в ядре атома технеция (изотоп с атомной массой 99) и ядре атома радия (изотоп с атомной массой 226).
111. Исходя из сокращённого уравнения ядерной реакции, напишите полное:  ${}^{27}\text{Al} (p, \alpha) {}^{24}\text{Mg}$ .
112. Напишите электронную формулу элемента, атом которого содержит на 3d-подуровня три электрона. В каком периоде, группе и подгруппе он находится и как этот элемент называется?
113. Составьте сокращённую электронно-графическую формулу элемента с порядковым номером 20. Укажите валентные электроны.
114. Электронная формула элемента имеет окончание  $\dots 3d^5 4s^2$ . Определите порядковый номер этого элемента и назовите его.
115. Напишите электронную формулу иона  $\text{Fe}^{3+}$ .
116. Напишите сокращённую электронно-графическую формулу иона  $\text{S}^{2-}$ .
117. Сколько свободных d-орбиталей имеется в атомах титана и ванадия? Написать для них электронно-графическую структуру d-подуровня.
118. Назвать лантаноиды, атомы которых имеют наибольшее число неспаренных f-электронов.
119. Написать электронно-графическую формулу атома иода в возбуждённом состоянии, предшествующем образованию им соединения  $\text{ICl}_3$ .
120. Ионизационный потенциал калия ( $E_{\text{и}}$ ) = 4,34 эВ. Какова энергия ионизации в кДж/моль?

### Тема 1.3. Химическая связь

Атомы различных элементов могут соединяться друг с другом, образуя как простые, так и сложные вещества. Существует причина, по которой атомы «связываются» между собой. Эта причина получила название «химическая связь», она обусловлена силами взаимодействия электрических зарядов, носителями которых являются электроны и ядра атомов. В образовании химической связи между атомами участвуют валентные электроны, расположенные на внешнем энергетическом уровне и непрочно связанные с ядром. Согласно теории химической связи, наибольшей устойчивостью обладают внешние оболочки атомов, состоящие из двух (дублет) или восьми (октет) электронов. К таковым относятся группировки благородных газов. Их внешние энергетические уровни считаются завершёнными. У атомов других элементов энергетические уровни незавершённые, поэтому они стремятся приобрести структуру благородных газов. Образование устойчивой электронной конфигурации может происходить несколькими способами и приводить к молекулам (и веществам) различного строения, поэтому различают несколько типов химической связи:

Химическая связь – это вид межатомных взаимодействий в молекулах, ионах, кристаллах, характеризуемый определенной энергией. При всем многообразии химических связей их природа едина и носит электростатический характер.

Механизм образования химической связи может быть смоделирован различными способами. Простейшим является метод валентных связей (ВС), предложенный Льюисом.

Метод валентных связей рассматривает химическую связь как результат притяжения ядер двух атомов к одной или нескольким общим для них электронным парам. Такая двух электронная и двух центровая связь, локализованная между двумя атомами, называется ковалентной.

Принципиально возможны два механизма образования ковалентной связи:

1. спаривание электронов двух атомов при условии противоположной ориентации их спинов;

2. донорно-акцепторное взаимодействие, при котором общей становится готовая электронная пара одного из атомов (донора) при наличии энергетически выгодной свободной орбитали другого атома (акцептора).

Причиной образования любого типа химической связи является понижение энергии системы, которая сопровождает этот процесс. Разность энергии начального и конечного состояния системы называется энергией связи ( $E_{св}$ ) и определяется количеством теплоты, выделяющейся при её образовании. Энергия ковалентных химических связей оценивается значениями порядка 125-1050 кДж/моль.

Расстояние между ядрами двух связанных атомов называется длиной связи. Длина и энергия связи зависят от её кратности, которая определяется числом электронных пар, связывающих два взаимодействующих атома. Чем кратность связи выше, тем больше энергия связи и меньше длина.

Ковалентную связь характеризуют насыщенность, направленность и полярность.

Насыщенность ковалентной связи обусловлена ограниченными валентными возможностями атомов, т.е. их способностью к образованию строго определённого числа связей, которое обычно лежит в пределах: от 1 до 6. Общее число валентных орбиталей в атоме определяет максимально возможную ковалентность элемента. Число уже использованных для этого орбиталей определяет ковалентность элемента в данном соединении.

Если атом образует все связи только за счёт спаривания электронов, то обычно говорят просто о его валентности, которая определяется числом неспаренных электронов в основном или возбуждённом состояниях.

Если атом образует связи по обменному и донорно-акцепторному механизмам, то говорят о ковалентности.

В таком случае валентность бора в молекуле  $BF_3$  равна трём, а в комплексном ионе  $BF_4^-$  – ковалентность равна четырем.

Направленность ковалентной связи является результатом стремления атомов к образованию наиболее прочной связи за счёт возможно большей электронной плотности между ядрами взаимодействующих атомов. Это достигается при такой пространственной направленности перекрывания электронных облаков, которая совпадает с их собственной. Исключение составляют s- электронные орбитали, поскольку они имеют сферическую форму. Перекрывание орбиталей может осуществляться различным образом:  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ -способами. При образовании  $\sigma$ - связи возникает одна область перекрывания орбиталей, осе симметричная относительно линии, соединяющей ядра – межядерной оси.

После образования между двумя атомами  $\sigma$ - связи для остальных электронных орбиталей той же формы и с тем же главным квантовым числом остаётся только возможность бокового перекрывания по разные стороны от линии связи, перпендикулярно которой в этом случае проходит узловая плоскость. В результате образуются  $\pi$ - или  $\delta$ -связи. В первом случае возникают две, во втором – четыре области перекрывания.

Число  $\sigma$ - связей, которые образует центральный атом в сложных молекулах или ионах, определяет для него значение координационного числа.

Связи, образованные атомом за счёт орбиталей с различным значением орбитального квантового числа, должны быть энергетически неравноценными, что, однако, не подтверждается экспериментом. В подобных случаях пользуются представлением о гибридизации орбиталей, согласно которым при образовании связи орбитали разной симметрии смешиваются и превращаются в гибридные орбитали одинаковой формы и усредненной энергии, что обеспечивает равноценность образуемых ими связей. В гибридизации могут участвовать не только одноэлектронные, но так же двухэлектронные атомные орбитали. В этом случае, на гибридных орбиталях остаётся такое же число неподеленных электронных пар, которое было на исходных атомных орбиталях.

Геометрическая конфигурация молекул полностью определяется типом гибридизации орбиталей центрального атома только при условии, что все гибридные атомные орбитали участвуют в образовании связей. Если же хотя бы на одной из них

остаётся неподеленная электронная пара, то конфигурация, определяемая типом гибридизации не реализуется. *Приблизительное значение валентных углов в различных молекулах составляет 90°. Значение валентного угла в молекуле воды, например, равно 104,5°.*

Метод валентных связей позволяет объяснить полярность ковалентной связи. Если электроотрицательность атомов, образующих молекулу, одинакова или очень близка, то общая электронная пара располагается симметрично по отношению к обоим ядрам. Такая ковалентная связь называется неполярной (гомоядерные молекулы). Например, в молекуле  $H_2$  связь ковалентная неполярная.

Если электроотрицательность атомов различная, то электронная пара смещается в сторону более электроотрицательного атома. В этом случае центры (+) и (-) зарядов не совпадают, и возникает система (электрический диполь) из двух равных по величине, но противоположных по знаку зарядов ( $\delta^+$  и  $\delta^-$ ), расстояние между которыми ( $l$ ) называют длиной диполя. Подобные ковалентные связи называют полярными. Степень полярности такой связи оценивается значением электрического момента диполя-  $\mu$ , равного произведению эффективного заряда на длину диполя

$$\mu = q \cdot l.$$

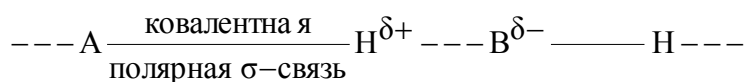
Наконец, если разница электроотрицательностей ( $\Delta\chi$ ) превышает 1,9, то образуется ионная связь – предельный случай ковалентной полярной связи. Её можно рассматривать как электростатическое притяжение, возникающее между разноименно заряженными ионами.

Ионная связь, в отличие от ковалентной, является ненаправленной, ненасыщенной, а координационные числа в ионных соединениях определяются соотношением радиусов взаимодействующих ионов. Например, в молекуле NaCl связь относится к ионной.

Вторым способом объяснения ковалентной химической связи является метод молекулярных орбиталей. В этом случае химическая связь рассматривается как результат распределения электронов в молекуле по соответствующим молекулярным орбиталям, которые находят в наиболее простом приближении методом линейной комбинации атомных орбиталей. Из  $n$ -го числа атомных орбиталей образуется  $n$ -ое число молекулярных орбиталей.

Перекрытие двух атомных орбиталей приводит к образованию двух молекулярных орбиталей, одна из которых имеет более низкую, а другая более высокую энергию, чем первоначальные атомные орбитали. Соответственно эти молекулярные орбитали называют связывающей и разрыхляющей. Заполнение молекулярных орбиталей происходит так же как и атомных, т.е. в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда.

Водородной называют связь образуемую атомом водорода, который ковалентно связан с атомом сильно электроотрицательного элемента А и другим подобным атомом В:



Чем выше электроотрицательность атомов А и В, тем больше эффективные заряды  $\delta^+$  на атоме Н и  $\delta^-$  на атоме В, а следовательно, тем сильнее между ними электростатическое взаимодействие и прочнее водородная связь.

Силы взаимодействия между молекулами, которые называют ван-дер-ваальсовыми или межмолекулярными, обусловлены тремя видами взаимодействия: ориентационное, индукционное и дисперсионное. С ростом относительных молярных масс силы межмолекулярного взаимодействия возрастают и, как следствие, повышаются температуры плавления и кипения веществ.

Под *I-ым потенциалом ионизации* понимают энергию отрыва от атома первого электрона, под *II-ым потенциалом ионизации* понимают энергию отрыва от атома второго электрона и т.д. *Величина потенциала ионизации является мерой такого свойства элемента, как эффекта экранирования заряда ядра.* Последовательные потенциалы ионизации атома возрастают.

### Примеры решения задач по теме

Задача 1. Указать тип химической связи в молекулах  $KBr$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $SiO_2$ .

Решение: Воспользуемся таблицей ? ОЭО (см. приложение). Вычисленные величины разностей электроотрицательностей  $\Delta\chi$  позволяют заключить, что в молекуле  $N_2$  связь ковалентна неполярна ( $\Delta\chi=0$ ), в остальных молекулах – ковалентная полярная с постепенным увеличением полярности (степени ионности) по ряду  $CO < SiO_2 < KBr$  ( $\Delta\chi=1,0; 1,7; 2,0$  соответственно).

Задача 2. Длина диполя  $HCl$  равна  $0,22 \cdot 10^{-10}$  м. Вычислить дипольный момент.

Дано:  $\ell = 0,22 \cdot 10^{-10}$  м

Найти:  $\mu$ , (D) -?

Решение:  
 $\mu = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot \ell$   
 $\mu = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 0,22 \cdot 10^{-10} = 3,52 \cdot 10^{-30}$  Кл · м  
 Учитывая, что  $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$  Кл · м, получаем 1,06 D.  
 Ответ: 1,06D

Задача 3. Какое строение имеют молекулы типа  $AB_n$ , если связь в них образуется за счёт  $sp$ -,  $sp^2$ -,  $sp^3$ -гибридизации орбиталей атома A?

Решение: Теория валентных связей (ВС) предполагает участие в образовании ковалентных связей не только чистых АО, но и смешанных, так называемых, гибридных, АО. При гибридизации первоначальная форма и энергия орбиталей (электронных облаков) взаимно изменяются и образуют орбитали (облака) новой одинаковой формы и с одинаковой энергией. Число гибридных орбиталей  $q$  равно числу исходных. Ответ см. в табл. 3.

Таблица 3. Гибридизация орбиталей и пространственная конфигурация молекул

Тип молекулы	Исходные орбитали атома A	Тип гибридизации	Число гибридных орбиталей	Пространственная конфигурация модели
$AB_2$	$s+p$	$sp$	2	Линейная
$AB_3$	$s+p+p$	$sp^2$	3	Треугольная
$AB_4$	$s+p+p+p$	$sp^3$	4	Тетраэдрическая

Задача 4. Объяснить с точки зрения поляризационных представлений уменьшение температуры плавления галидов  $Cu^+$  по сравнению с галидами  $Na^+$ . Ионные радиусы  $Na^+$  и  $Cu^+$  0,98А.

	$Cl^-$	$Br^-$	$I^-$
$Na^+$	$800^\circ$	$750^\circ$	$660^\circ$
$Cu^+$	$430^\circ$	$490^\circ$	$590^\circ$

Решение: Ион  $Cu^+$  имеет 18-электронную оболочку, оказывающую поляризующее действие на анион. Кристаллическая решётка галидов меди имеет поэтому значительные деформации, которые снижают т. пл. по сравнению с однокатионными галидами натрия.

Задача 5. Почему изменяется интенсивность окраски при переходе по ряду  $CuF_2$  – бесцветный,  $CuCl_2$  – жёлтый,  $CuBr_2$  – чёрный.

Решение: Орбиты аниона с более высокими квантовыми числами деформируются под действием катиона легче, и энергия, требуемая для их деформации, соответствует видимой части спектра у хлорида и бромида меди. Возникновение цветности соединений связывается с усилением поляризующего действия катиона на анионы, что приводит к смещению электронных орбиталей аниона. Поскольку деформируемость  $OH^-$  меньше, чем  $O^{2-}$ , то гидроксиды цветных оксидов часто оказываются бесцветными:

	$CdO$	$PbO$	$Bi_2O_3$
Оксиды	коричневый	жёлтый	оранжевый
Гидроксиды	$Cd(OH)_2$	$Pb(OH)_2$	$Bi(OH)_2$
	Белый		

При внедрении в электронную оболочку аниона иона  $H^+$  происходит закрепление оболочки. Этот эффект может быть учтён количественно измерением работы отрыва электрона от аниона. При этом потенциалы ионизации молекул галоидоводородов приближаются к потенциалам ионизации свободных атомов галогенов:  $F^-$  3,58,  $HF$  15,8,  $F$  17,4 эВ.

Возникающие в результате поляризации ионов ковалентные силы связи увеличивают энергию кристаллической решётки, вычисленной по формуле Капустинского.

### Вопросы для самоконтроля

1. Какую химическую связь называют ковалентной? Чем можно определить направленность ковалентной связи?
2. Какая ковалентная связь называется полярной и какая неполярной? Что служит количественной мерой полярности ковалентной связи?
3. Какой способ образования ковалентной связи называется донорно-акцепторным?
4. Как метод валентных связей (ВС) объясняет линейное строение молекулы  $BeCl_2$ ?
5. Какая связь называется  $\sigma$ -связью и какая  $\pi$ -связью?
6. Что называется дипольным моментом?
7. Какая химическая связь называется водородной?
8. Какая химическая связь называется ионной? Каков механизм его образования?
9. Какие свойства ионной связи отличают её от ковалентной?
10. Как метод молекулярных орбиталей (МО) объясняет парамагнитные свойства молекулы кислорода?

### **Контрольные задания**

121. Определить степень ионности (%) связи в молекулах  $RbI$ ,  $HI$ ,  $P_2O_3$ ,  $MgCl_2$ ,  $Br_2$ .
122. Указать тип связи в молекулах  $NaCl$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ ,  $P_2O_5$ .
123. В сторону какого атома смещена электронная пара в оксидах  $H_2O$ ,  $F_2O$ ,  $CaO$ ,  $CO_2$ ,  $Na_2O$ ?
124. Дипольные моменты молекул  $H_2S$ ,  $SO_2$  равны 0,93 и 1,61D. Вычислить длину диполя и указать, в какой из молекул связь более полярна?
125. Найти дипольный момент молекулы аммиака, если длина диполя равна  $0,3 \cdot 10^{-10}$  м. Ответ: 1,44D.
126. Длина диполя  $CH_3Cl$  равна  $0,4 \cdot 10^{-10}$  м. Найти дипольный момент. Ответ: 1,92D.
127. Построить энергетическую диаграмму  $Li_2$  и указать, будет ли молекула диамагнитна.
128. Какие орбитали в  $LiH$  будут несвязывающими?
129. Построить энергетическую диаграмму диамагнитной молекулы  $C_2$ .
130. Почему молекула аммиака – пирамида, а  $BF_3$  – плоская молекула?
131. Молекула озона имеет дипольный момент 0,5D. Какую форму молекулы можно предсказать?
132. Каким образом можно представить графически перекрывания атомных орбиталей в молекуле  $CO_2$ , если она линейная?
133. Соль  $K_2CrO_4$  жёлтого цвета, а  $AgCrO_4$  – красно-бурого. Катионы  $K^+$  и  $Ag^+$  – бесцветны. Чем вызвано увеличение интенсивности окраски?
134. Почему  $CuSO_4$  бесцветен, а  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  окрашен в голубой цвет?
135. В каких из перечисленных веществ наблюдаются силы Ван – дер – Ваальса:

Вещество	He	$CO_2$	$SiO_3$	$CH_4$	$H_2O$	$Br_2$	$NaCl$
$T_{пл}K$	3,3	-	2000	89	273	267	1073
$T_{кип}K$	4,2	194	2500	111	373	332	1690

136. Объясните донорно-акцепторный способ образования ковалентной связи. Рассмотрите образование связи в ионе  $[BF_4]^{-1}$

$BF_3 + F = [BF_4]^-$ . Укажите донор и акцептор.

137. Какие силы межмолекулярного взаимодействия проявляются между молекулами:  $O_2 - O_2$ ;  $H_2O - O_2$ ;  $H_2O - H_2O$ .
138. Изобразите перекрывание орбиталей в молекуле диоксида углерода, учитывая, что атом углерода находится в состоянии  $sp$ -гибридизации.
139. Какие орбитали атомов ( $p_x, p_y, p_z$ ) участвуют в образовании  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в молекуле азота? Покажите перекрывание орбиталей атомов в молекуле азота.
140. Укажите типы связи в молекулах:  $SiCl_4$ ;  $O_2$ ;  $CaCl_2$ . Для молекул с ковалентной связью составьте электронные схемы и укажите, где возможно, направление смещения электронной плотности.

#### Тема 1.4. Энергетика химических процессов

Химическая реакция заключается в разрыве одних и образовании других связей, поэтому она сопровождается выделением или поглощением энергии в виде теплоты, света, работы расширения образовавшихся газов.

Науку о взаимных превращениях различных видов энергии называют термодинамикой. Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называют термохимией.

Энергией (E) называется мера взаимодействия и движения материальных систем.

Системой называют тело или группу тел, отделённых от окружающей среды реальной или воображаемой поверхностью раздела. В зависимости от способности системы к обмену энергией и веществом с окружающей средой различают три типа систем.

Тип системы	Обмен энергией	Обмен веществом
Изолированная	Нет	Нет
Закрытая	Есть	Нет
Открытая	Есть	Есть

Полная энергия системы представляет собой сумму кинетической и потенциальной энергии системы как целого и её внутренней энергии  $U$ .

Внутренняя энергия  $U$  – это общий запас энергии системы, состоящий из кинетической энергии движения составляющих её частиц (молекул, атомов, ионов, электронов и др.) и потенциальной энергии их взаимодействия. Абсолютное значение внутренней энергии  $U$  веществ неизвестно, так как нельзя привести систему в состояние, лишённое энергии, зато можно с достаточной точностью определить изменение внутренней энергии ( $\Delta U$ ) системы при переходе её из одного состояния в другое по количеству энергии, принимаемой системой из окружающей среды или отдаваемой ею. Внутренняя энергия, как и любой вид энергии, является функцией состояния. Её изменение определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит о пути перехода, по которому протекает процесс:  $\Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}$

Переход системы из одного состояния в другое называется процессом. Различают следующие виды процессов: изотермические ( $T = \text{const}$ ), изобарные ( $P = \text{const}$ ), изохорные ( $V = \text{const}$ ).

Известны две формы передачи энергии от одной системы к другой. Упорядоченную форму передачи энергии называют работой, неупорядоченную форму – теплотой.

При любом процессе соблюдается закон сохранения энергии как проявление общего закона природы – закона сохранения материи. Теплота  $Q$ , поглощённая системой, идёт на изменение её внутренней энергии  $\Delta U$  и на совершение работы  $A$ :  $Q = \Delta U + A$ .

Закон сохранения энергии в таком виде называют первым законом термодинамики.

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

Так как большинство химических реакций происходит при постоянном давлении, то для изобарно-изотермического процесса ( $P=\text{const}$ ,  $T=\text{const}$ ) теплота  $Q_p$  будет равна:  $Q_p = \Delta U + P\Delta V$ .

Сумму  $U + PV$  обозначают через  $H$ , тогда  $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ .

Величину  $H$  называют энтальпией. Таким образом, теплота при изобарно-изотермическом процессе равна:

$$Q_p = \Delta H$$

Теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе ( $V=\text{const}$ ,  $T=\text{const}$ ) равна изменению внутренней энергии системы:

$$Q_v = \Delta U.$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния. Её изменение ( $\Delta H$ ) определяется только начальным и конечным состоянием системы.

Теплоты химических процессов, протекающих при  $P$ ,  $T=\text{const}$  и  $V$ ,  $T=\text{const}$ , называют тепловым эффектом.

Уравнение химической реакции, включающее величину теплового эффекта (энтальпии), называется термохимическим уравнением. В термохимическом уравнении рядом с химическим символом указывается агрегатное состояние вещества буквами в круглых скобках (к – кристаллическое, т – твёрдое, ж – жидкое, г – газообразное).

Встречаются два способа записи теплоты (энтальпии) химической реакции, отвечающие различным правилам знаков тепловых эффектов. При термохимическом правиле знаков выделяемая теплота записывается со знаком «+» (реакция экзотермическая), а поглощаемая – со знаком «-» (реакция эндотермическая), т.е.  $\pm Q$ . При термодинамическом правиле знаков выделяемая системой теплота (изменение энтальпии) записывается со знаком «-» (реакция экзотермическая), а поглощаемая системой – со знаком «+» (реакция эндотермическая), т.е.  $\pm \Delta H$ . Таким образом,  $+Q = -\Delta H$ , а  $-Q = +\Delta H$ . В настоящее время в мировой литературе осуществлён переход на термодинамическую систему знаков тепловых эффектов, которой и рекомендуется пользоваться.

Теплотой образования (энтальпией) данного соединения называют тепловой эффект реакции образования 1 моль этого соединения из простых веществ, взятых в их устойчивом состоянии при данных условиях. Обычно теплоту образования относят к стандартному состоянию: 298К (25<sup>0</sup>С) и 101,3 кПа и обозначают через  $\Delta H_{298}^0$ . Единица измерения кДж/моль. Стандартные энтальпии образования простых веществ равны нулю. Энтальпии образования многих соединений известны с большой точностью и сведены в табличные данные.

Все термохимические расчёты основаны на законе Гесса: тепловой эффект реакции зависит только от природы физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода. Закон Гесса является одним из следствий первого начала термодинамики и имеет большое практическое значение, т.к. позволяет рассчитывать теплоты химических реакций, которые не могут быть определены экспериментально.

Часто в термохимических реакциях применяют следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции ( $\Delta H_{x.p.}$ ) равен сумме теплот образования  $\Delta H_{обр}$  продуктов реакции за вычетом сумм теплот образования исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H_{x.p.}^0 = \sum \Delta H_{обр}^{прод} - \sum \Delta H_{обр}^{исх}$$

Самопроизвольно могут протекать реакции, сопровождающиеся не только выделением, но и поглощением теплоты.

Реакция, идущая при данной температуре с выделением теплоты, при другой температуре проходит с её поглощением. В этом проявляется диалектический закон единства и борьбы противоположностей. С одной стороны система стремится к упорядочению (агрегации), а с другой стороны – к беспорядку (деагрегации). Первая

тенденция растёт с понижением температуры, а вторая с её повышением. Тенденцию к беспорядку характеризует величина, которую называют энтропией (S). Энтропия отражает движение частиц вещества и является мерой неупорядоченности системы. Она возрастает с увеличением движения частиц (при нагревании, испарении, расширении газа, плавлении, разрыве связи между атомами и т.п.) и уменьшается с упорядоченностью системы (кристаллизации, сжатии, конденсации, полимеризации, упрочению химических связей и т.п.).

Энтропия является функцией состояния системы, т.е. её изменение ( $\Delta S^0$ ) зависит только от начального и конечного состояния процесса. Единица измерения Дж/моль·град или энтропийных единицах (э.е.). В стандартных условиях определяют стандартные значения энтропии  $S_{298}^0$ , которые также сводятся в табличные данные. Изменение энтропии в химической реакции можно также определить по следствию из закона Гесса:

$$\Delta S_{x.p}^0 = \sum S_{prod}^0 - \sum S_{исх}^0$$

Если в процессе степень беспорядка не изменяется, то  $\Delta S = 0$ .

При изобарно-изотермических условиях общая движущая сила реакции называется энергией Гиббса (изобарно – изотермический потенциал) – G, кДж/моль. Направление реакции определяется изменением энергии Гиббса.

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

Изменение энергии Гиббса реакции связано с ее константой

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c$$

Энергия Гиббса зависит от природы вещества, его количества и температуры и является функцией состояния, поэтому

$$\Delta G_{x.p}^0 = \sum \Delta G_{обр}^{prod} - \sum \Delta G_{обр}^{исх}$$

Для сравнения реакции по величинам энергии Гиббса пользуются стандартными условиями  $\Delta G_{298}^0$ . Если  $\Delta G < 0$ , реакция идёт самопроизвольно. При  $\Delta G > 0$  возможна только обратная реакция. Если в системе не происходит ни энергетических изменений ( $\Delta H = 0$ ), ни изменений в степени беспорядка ( $\Delta S = 0$ ), то  $\Delta G = 0$  и система находится в состоянии равновесия. Температуру, при которой  $\Delta G^0 = 0$  называют температурой начала реакции, при этой температуре и прямая и обратная реакции равновероятны. Температура начала реакции позволяет судить о начале развития реакции в желаемом направлении. Т.к.  $\Delta G^0 = 0$ , то  $\Delta H - T \cdot \Delta S = 0$  и  $T_{\Delta G=0} = \Delta H / \Delta S$ .

### Примеры решения задач по теме

Задача 1. При сжигании угля по реакции  $C(к) + O_2(г) = CO_2(г)$ . выделилось 197,7 кДж теплоты и образовалось 22 г углекислого газа. Вычислить теплоту образования диоксида углерода.

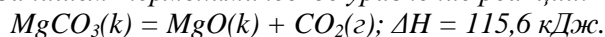
Решение: Обозначим теплоту образования через  $\Delta H$ . Так как 1 моль  $CO_2 = 44$  г, то теплота образования 1 моль  $CO_2$  будет равна

$$\Delta H = \frac{-197,7 \cdot 44}{22} = -395,4 \text{ кДж/ моль}$$

Ответ: 395,4 кДж/моль

Задача 2. Вычислить теплоту образования  $MgCO_3(к)$  по теплотам образования  $\Delta H^0 MgO(к) = -602,0$  кДж/моль и  $\Delta H^0 CO_2(г) = -395,4$  кДж/моль и теплоте реакции разложения карбоната магния равной 115,6 кДж.

Решение: Запишем термохимическое уравнение реакции:



В соответствии со следствием из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{разлож}}^0 = \Delta H^0 \text{MgO}(\kappa) + \Delta H^0 \text{CO}_2(\text{г}) - \Delta H \text{MgCO}_3(\kappa), \text{ отсюда}$$

$$\Delta H \text{MgCO}_3(\kappa) = -602,0 + (-395,4) - 115,6 = -1113,0 \text{ кДж/моль}$$

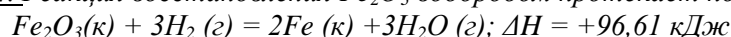
Ответ: 1113,0 кДж/моль

**Задача 3.** Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе  $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г})$

Решение: Вычислим  $\Delta G_{298}^0$  прямой реакции. Значение  $\Delta G_{298}^0$  соответствующих веществ берём из таблицы @

По следствию закона Гесса:  $\Delta G^0 = 2 \cdot (-137,27) + 2 \cdot (0) - (-50,79 - 394,38) = +170,63 \text{ кДж/моль}$ , т.к.  $\Delta G^0 > 0$ , то самопроизвольное протекание прямой реакции при температуре 298K и при давлении взятых газов равно  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  невозможно.

**Задача 4.** Реакция восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  водородом протекает по уравнению



Определить возможна ли реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии  $\Delta S = 0,1387 \text{ кДж/моль} \cdot \text{K}$ ? При какой температуре начнётся восстановление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ?

Решение: Вычислим  $\Delta G^0$  реакции:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 96,61 - 298 \cdot 0,1387 = +55,28 \text{ кДж}$ . Т.к.  $\Delta G^0 > 0$ , то реакция при стандартных условиях невозможна и при этих условиях идёт обратная реакция окисления железа (коррозия). Найдём температуру, при которой  $\Delta G^0 = 0$ :

$$\Delta H - T \cdot \Delta S = 0 \text{ и } T_{\Delta G=0} = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{96,61}{0,1387} = 696,5 \text{ K}$$

Следовательно, реакция восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  водородом начинается при температуре  $\approx 696,5 \text{ K}$ .

**Задача 5.** Вычислить  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G_T^0$  реакции, протекающей по уравнению  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\kappa) + 3\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}$ . Возможна ли данная реакция восстановления при 500K и 1000K?

Решение :

$\Delta H_{\text{x.p}}^0$  и  $\Delta S_{\text{x.p}}^0$  находим по следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{x.p}}^0 = [3 \cdot (-110,52) + 2 \cdot 0] - [-822,10 + 3 \cdot 0] = -331,56 + 822,10 = +490,54 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{\text{x.p}}^0 = (2 \cdot 27,2 + 3 \cdot 197,91) - (89,96 + 3 \cdot 5,69) = 541,1 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K} = 0,5411 \text{ кДж/моль} \cdot \text{K}$$

Энергию Гиббса при соответствующих температурах находим по формуле:

$$\Delta G_T = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta G_{500} = 490,54 - 500 \cdot 0,5411 = +219,99 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{1000} = 490,54 - 1000 \cdot 0,5411 = -50,56 \text{ кДж/моль}$$

Т.к.  $\Delta G_{500} > 0$ , а  $\Delta G_{1000} < 0$ , то восстановление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  углеродом возможно при 1000K и невозможно при 500K.

#### Вопросы для самоконтроля

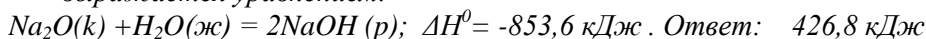
1. Что называется термохимическим уравнением? Почему в нём необходимо указывать агрегатное состояние веществ и их полиморфные модификации?
2. Каковы две системы знаков тепловых эффектов?
3. Что называется стандартной теплотой (энтальпией) образования соединения? Какие условия называются стандартными?
4. Сформулируйте закон Гесса и следствие из этого закона. Какова взаимосвязь закона Гесса и закона сохранения энергии?
5. В каком направлении самопроизвольно протекают химические реакции? Что является движущей силой химического процесса?
6. Каковы термодинамические условия самопроизвольного протекания химической реакции?
7. Что такое изобарно – изотермический потенциал химической реакции и как он связан с изменением энтальпии и энтропии реакции?
8. Как вычислить изменение энергии Гиббса в реакции по термодинамическим характеристикам исходных веществ и продуктов реакции?
9. Что такое энтропия реакции?

10. Как изменяется энтропия с увеличением движения частиц в системе?

### Контрольные задания

Для решения задач использовать таблицы термодинамических характеристик рекомендуемой литературы.

141. Сколько теплоты выделится при растворении 31 г  $\text{Na}_2\text{O}$  в воде, если реакция выражается уравнением:



142. Вычислить  $\Delta H^0$  реакции  $2\text{H}_2\text{S}(z) + \text{O}_2(z) = 2\text{H}_2\text{O}(ж) + 2\text{S}(к)$ .

Ответ:  $-529,8 \text{ кДж}$ .

143. Вычислить энтальпию образования  $\text{SO}_3(z)$ , если при сгорании 16 г серы выделяется 197,6 кДж теплоты. Ответ:  $-395,2 \text{ кДж/моль}$

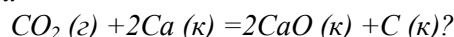
144. При образовании 13,46 г  $\text{SiCl}_2(к)$  выделилось 17,24 кДж теплоты. Найти энтальпию образования  $\text{SiCl}_2(к)$  в реакции  $\text{Si}(к) + \text{Cl}_2(z) = \text{SiCl}_2(к)$ . Ответ:  $-172,4 \text{ кДж/моль}$ .

145. Энтальпия образования углекислого газа  $-395,4 \text{ кДж/моль}$ . Сколько сожжено угля, если выделилось 3954 кДж теплоты? Ответ: 120 г.

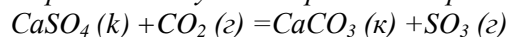
146. Рассчитать термодинамические характеристики ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G^0$ ) процесса диссоциации карбоната кальция и диоксид углерода при стандартной температуре. Какова температура, при которой давление  $\text{CO}_2$  над карбонатом кальция составит 101325 Па?

147. Энергия Гиббса реакции  $\text{BaCO}_3(к) = \text{BaO}(к) + \text{CO}_2(z)$  при  $\Delta G^0_{298} > 0$ . При какой температуре реакция станет возможной? Ответ: 1467,6 К

148. Возможно ли при стандартных условиях горение кальция в атмосфере углекислого газа по реакции



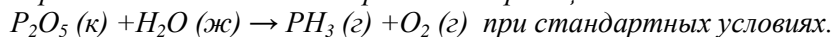
149. Можно ли при 298К получить серный ангидрид по реакции



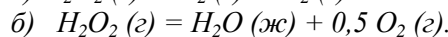
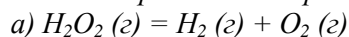
150. Можно ли при 25°C получить аммиак по реакции



151. Определить возможность протекания реакции



152. Рассчитать, по какому уравнению реакции при стандартной температуре возможно разложение пероксида водорода:

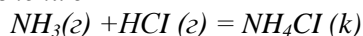


153. Можно ли при стандартных условиях получить пероксид водорода по реакции  $2\text{H}_2\text{O}(ж) + \text{O}_2(z) = 2\text{H}_2\text{O}_2(ж)$ ? Ответ: 192,0 кДж/моль.

154. Рассчитать, можно ли при стандартных условиях пользоваться металлическим алюминием для восстановления магния из его оксида по реакции  $3\text{MgO}(к) + 2\text{Al}(к) = 3\text{Mg}(к) + \text{Al}_2\text{O}_3(к)$ . Ответ: 130,58 кДж/моль.

155. Уменьшается или увеличивается энтропия при переходах: а) воды в пар; б) графита в алмаз? Почему? Вычислите  $\Delta S^0_{298}$  для каждого превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропических превращениях. Ответ: а) 118,78 Дж/моль·град; б)  $-3,25 \text{ Дж/моль·град}$ .

156. Исходя из значений стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите  $\Delta G^0_{298}$  реакции, протекающей по уравнению

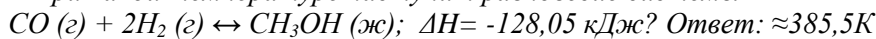


Может ли эта реакция при стандартных условиях идти

самопроизвольно?

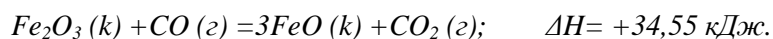
Ответ:  $-92,08 \text{ кДж}$ .

157. При какой температуре наступит равновесие системы



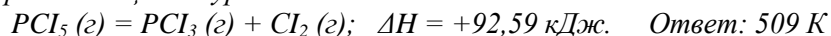
158. Вычислите изменение энтропии в результате реакции образования аммиака из азота и водорода. При расчёте можно исходить из  $\Delta S^0_{298}$  соответствующих газов, т.к.  $\Delta S$  с изменением температуры изменяется незначительно. Чем можно объяснить отрицательные значения  $\Delta S$ ? Ответ:  $-198,26 \text{ кДж/моль·град}$ .

159. Определите, при какой температуре начнется реакция восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , протекающая по уравнению



Ответ: 1102,4К

160. Вычислите, при какой температуре начнётся диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению



### Тема 1.5. Кинетика химических реакций

Со скоростью химических реакций связано представление о превращении веществ, а также экономическая эффективность их получения в промышленных масштабах. Учение о скоростях и механизмах химических реакций называется химической кинетикой.

Системой в химии называют вещество или совокупность веществ, находящихся во взаимодействии и мысленно или физически обособленных от окружающей среды. Различают гомогенные (однородные) и гетерогенные (неоднородные) системы. Гомогенные системы однофазны по определению. Например, система, состоящая из газообразных, неограниченно смешивающихся жидкостей. Реакции в гомогенной системе идут по всему объёму. Гетерогенные системы состоят из веществ, находящихся в разных фазовых состояниях, а также системы с ограниченно смешивающимися жидкостями и твёрдыми веществами. В гетерогенной системе имеется поверхность раздела фаз (фазовые границы). Фазой называется однородная составная часть системы, отделённая от других её частей поверхностью раздела.

Скоростью химической реакции в гомогенной системе называется изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени.

$$v = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \text{ (моль/л·с),}$$

где С – молярная концентрация вещества, моль/л

$\tau$  – время, с. В зависимости от характера реакции время может быть выражено в минутах, часах, годах и т.п.

Знак « $\leftrightarrow$ » перед формулой ставится в том случае, если отмечается убывание концентрации, а скорость реакции должна быть величиной положительной.

Скоростью химической реакции в гетерогенной системе называется изменение количества вещества в единицу времени на единицу площади.

$$v = \frac{\Delta \nu}{\Delta \tau \cdot S} \text{ (моль/м}^2 \cdot \text{с),}$$

где  $\nu$  – количество вещества, моль

S – площадь раздела фаз, м<sup>2</sup>

Скорость химических реакций зависит от многих факторов, основные из которых природа реагирующих веществ, концентрация (давление) реагентов, температура и действие катализатора.

Пример влияния природы реагирующих веществ: золото не реагирует с водой в присутствии кислорода воздуха, железо медленно окисляется (ржавеет), а калий реагирует с водой очень быстро – со взрывом.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации выражается основным законом химической кинетики – законом действия масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведённых в степень их стехиометрических коэффициентов.

Так для гомогенной реакции  $N_{2(r)} + 3H_{2(r)} \leftrightarrow 2NH_{3(r)}$  скорость определяется выражением  $v = k \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3$

Для гетерогенной реакции  $C(t) + H_2O(n) \leftrightarrow CO(r) + H_2(r)$

$$v = k \cdot [H_2O]$$

Основной закон химической кинетики не учитывает реагирующие вещества, находящихся в твёрдом состоянии, так как их концентрации постоянны.

$k$  – константа скорости (фактор пропорциональности) зависит от природы реагирующих веществ, от температуры, но не зависит от концентрации.

Уравнение, связывающее скорость реакции с концентрацией веществ, называется кинетическим уравнением реакции.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант – Гоффа: при повышении температуры на каждые  $10^0$  скорость большинства реакций увеличивается в 2 – 4 раза.

Это правило описывается эмпирическим уравнением

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где  $v_{T_1}$ ,  $v_{T_2}$  – скорость реакций при соответствующих температурах  $T_1$  и  $T_2$

$\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции, который показывает во сколько раз увеличивается скорость реакции с повышением температуры реагирующих веществ на  $10^0$ .

Правило Вант-Гоффа является приближённым.

Зависимость скорости реакции от температуры точнее может быть выражена уравнением Аррениуса

$$K = C \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{R \cdot T}}$$

где  $k$  – константа скорости реакции;  $C$  – постоянная;  $E_{\text{акт}}$  – энергия активации;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Это уравнение Аррениуса для двух температур  $T_1$  и  $T_2$  может быть приведено к удобной для вычисления формуле:

$$E_{\text{акт}} = 19,151 \lg \left( \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right) \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1}; \text{ Дж/моль.}$$

Энергия активации – энергия, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные. Определяется опытным путём. Обычно выражается в кДж/моль.

Скорость реакции непосредственно зависит от энергии активации (энергетический барьер): если оно мало, то скорость реакции будет высокой, если энергия активации велика, то реакция идёт медленно.

Изменить скорость химической реакции можно с помощью катализаторов. Применять катализаторы выгоднее, чем повышать температуру. Действие положительных катализаторов сводится к уменьшению энергии активации (снижению высоты энергетического барьера). При этом образуется активированный комплекс с более низким уровнем энергии и скорость реакции сильно возрастает. При введении отрицательных катализаторов (ингибиторов) происходит увеличение энергии активации – скорость уменьшается. Следует отметить, что действие катализаторов избирательно. Для каждой реакции имеется свой оптимальный катализатор. Особую роль играют биологические катализаторы – ферменты. При их участии протекают сложные химические процессы в растительных и животных организмах.

### Примеры решения задач по теме

Задача 1. Записать кинетическое уравнение реакции, протекающей в гомогенной системе  $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ .

Решение: Согласно закону действующих масс, записываем кинетическое уравнение реакции  $v = k \cdot [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$

Задача 2. В гомогенной системе протекает реакция  $2\text{A} + \text{B} = \text{C}$ . Написать кинетическое уравнение реакции, указать общий порядок реакции и порядок по каждому веществу.

Решение: Кинетическое уравнение реакции  $v = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$ . Общий порядок реакции равен сумме показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в кинетическом уравнении реакции. Для данной реакции он равен  $2 + 1 = 3$  (реакция третьего порядка);

Порядок реакции по веществу А равен 2, по веществу В равен 1.

Задача 3. Во сколько раз изменится скорость прямой реакции в системе  $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{SO}_3(\text{г})$ , если давление в системе увеличить в три раза.

Решение: Задачу можно решать двумя способами:

1 способ: через концентрации реагирующих веществ. Согласно закону действующих масс скорость прямой реакции до изменения давления равна

$v = k \cdot [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$ . После увеличения давления в системе в три раза концентрация всех веществ также увеличится в три раза. При новых концентрациях скорость прямой реакции запишется

$$v' = k \cdot (3[\text{SO}_2])^2 \cdot 3[\text{O}_2] = 27k \cdot [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]. \text{ Отсюда } \frac{v'}{v} = \frac{27k[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{k[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = 27. \text{ Следовательно,}$$

скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз.

2 способ: в газообразной системе при изменении давления скорость реакции изменяется в  $t^n$  раз, где  $t$  показывает во сколько раз изменилось давление в системе;  $n$  – общий порядок реакции. По условию задачи  $t=3$ ,  $n=3$ . Тогда  $3^3=27$ .

Ответ: 27 раз

Задача 4. Константа скорости некоторой реакции при  $20^\circ\text{C}$  равна  $2 \cdot 10^{-2}$ , а при  $40^\circ\text{C}$   $3,6 \cdot 10^{-1}$ . Вычислить энергию активации.

Дано:  
 $k_{T1} = 2 \cdot 10^{-2}$   
 $k_{T2} = 3,6 \cdot 10^{-1}$

Найти:

$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль

Решение:

Используем преобразованную формулу Аррениуса

$$E_{\text{акт}} = 19,151 \lg \left( \frac{k_{T2}}{k_{T1}} \right) \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1}; \text{ Дж / моль.}$$

$$E_{\text{акт}} = 19,15 \lg \frac{3,6 \cdot 10^{-1}}{2 \cdot 10^{-2}} \cdot \frac{293 \cdot 313}{20} = 110290 \text{ Дж / моль} = 110,3 \text{ кДж / моль}$$

Ответ: 110,3 кДж/моль

Задача 5. За какое время ( $\tau_2$ ) пройдет реакция при  $60^\circ\text{C}$ , если при  $20^\circ\text{C}$  она заканчивается за 40 с ( $\tau_1$ ), а энергия активации равна  $125,5$  кДж/моль?

Дано:

$\tau_1 = 40 \text{ с}$   
 $T_1 = 20^\circ\text{C}$

$T_2 = 60^\circ\text{C}$

$E_{\text{акт}} = 125,5 \text{ кДж/моль}$

Найти:  $\tau_2$ , с -?

Решение:

Преобразованную формулу Аррениуса представим в следующем виде

$$\lg \frac{k_{T2}}{k_{T1}} = \frac{E_{\text{акт}} \cdot (T_2 - T_1)}{19,15 \cdot T_2 \cdot T_1}, \text{ подставляем в неё}$$

известные величины, имея в виду, что  $k=1/\tau$

$$\lg k_{T2} - \lg \frac{1}{40} = \frac{125500 \cdot 20}{19,15 \cdot 293 \cdot 333}, \text{ откуда } k_{T2} = 0,55, \text{ а}$$

Время прохождения реакции  $\tau_2 = 1/k_{T2} = 1,8 \text{ с}$

Ответ: 1,8 с

**Задача 6.** В некоторой химической реакции первого порядка исходные концентрации вещества составляла 0,48 моль/л, а его концентрация через 15 мин составила 0,11 моль/л. Вычислить константу скорости реакции.

Дано:  
 $c = 0,48$  моль/л  
 $c_2 = 0,11$  моль/л

$\tau = 15$  мин

Найти:  $k$  -?

Решение:

Для реакции первого порядка используем формулу для вычисления константу скорости реакции

$$k = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{c}{c-x}, \text{ где } c - \text{начальная концентрация вещества,}$$

$x$  - количество вещества, вступившего в реакцию к моменту времени  $\tau$ .

Подставляем известные величины:

$$k = \frac{2,303}{15} \lg \frac{0,48}{0,48 - 0,37} = 0,0985 \text{ мин}^{-1}$$

Ответ:  $0,0985 \text{ мин}^{-1}$

**Задача 7.** Температурный коэффициент скорости реакции равен 2,8. Во сколько раз возрастёт скорость реакции при повышении температуры от  $20^\circ\text{C}$  до  $75^\circ\text{C}$ ?

Дано:  
 $T_1 = 20^\circ\text{C}$   
 $T_2 = 75^\circ\text{C}$   
 $\gamma = 2,8$

Найти:  $v_{T_2}/v_{T_1}$  раз -?

Решение:

Используем эмпирическое уравнение Вант – Гоффа

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

$$v_{T_2}/v_{T_1} = 2,8^{55/10} = 2,8^{5,5};$$

$$\lg v_{T_2}/v_{T_1} = 5,5 \lg 2,8 = 5,5 \cdot 0,447 = 2,458$$

отсюда  $v_{T_2}/v_{T_1} = 287$  раз.

Ответ: в 287 раз

### Вопросы для самоконтроля

1. Что называется скоростью химической реакции в гомогенной и гетерогенной системе. Какова размерность скорости химической реакции.
2. Сформулируйте основной закон химической кинетики – закон действующих масс.
3. Какие факторы влияют на скорость химической реакции? В чём заключается различие кинетики в гомогенных и гетерогенных химических реакциях?
4. Что такое константа скорости химической реакции, от каких факторов она зависит?
5. Почему скорость химической реакции возрастает с увеличением температуры?
6. Что такое температурный коэффициент? В каких пределах он изменяется?
7. Что такое молекулярность и порядок химической реакции? Что называется общим и частным порядком реакции?
8. Что такое энергия активации реакции? Каковы основные представления теории активных столкновений?
9. Что такое катализ? Как классифицируются каталитические реакции?
10. Как влияет введение катализатора на энергию активации и скорость химической реакции?

### **Контрольные задания**

161. В реакции  $C(m) + O_2(z) = CO_2(z)$  концентрация кислорода увеличена в три раза. Во сколько раз возрастёт скорость реакции? Ответ: в 3 раза.
162. Во сколько раз необходимо увеличить концентрацию диоксида углерода, чтобы скорость реакции  $CO_2(z) + C(m) = 2CO(z)$  возросла в три раза? Ответ: в 3 раза.
163. Во сколько раз следует увеличить давление, чтобы скорость образования  $NO_2$  по реакции  $2NO(z) + O_2(z) = 2NO_2(z)$  возросла в  $10^3$  раз. Ответ: в 10 раз.

164. Написать кинетическое уравнение гомогенной реакции  $H_2 + J_2 = 2HJ$ , указать общий порядок реакции и порядок по веществу  $H_2J_2$ .
165. Указать общий порядок реакции, порядок по каждому веществу и кинетическое уравнение реакции  $2NO + Cl_2 = 2NOCl$ ?
166. В реакции первого порядка  $A \rightarrow B + C$  исходная концентрация  $C_A = 0,2$  моль/л, концентрация  $A$  к моменту времени 10 мин равна 0,03 моль/л. Вычислить константу скорости реакции. Ответ:  $0,19 \text{ мин}^{-1}$
167. В бимолекулярной реакции  $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ , протекающей по кинетическому уравнению первого порядка, константа скорости равна  $3 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ . Определить концентрацию пероксида водорода в момент времени 4 мин, если начальная его концентрация составила 2,4 моль/л. Ответ: 2,37 моль/л.
168. Вычислить константу скорости некоторой реакции первого порядка, если период полуреакции составляет 18,4 мин. Ответ:  $0,038 \text{ мин}^{-1}$ .
169. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3,2. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если повысить температуру на  $40^\circ\text{C}$ ? Ответ: 105 раз.
170. Скорость некоторой реакции возросла в 12 раз. На сколько градусов была повышена температура, если температурный коэффициент равен 2,5 раз? Ответ: на  $27,1^\circ\text{C}$ .
171. При повышении температуры на  $70\text{K}$  скорость реакции увеличилась в  $3 \cdot 10^3$  раз. Вычислить температурный коэффициент скорости реакции. Ответ: 3,14.
172. При  $140^\circ\text{C}$  реакция заканчивается за 30 с. Сколько времени потребуется для той же реакции при температуре  $20^\circ\text{C}$ , если  $\gamma = 2$ . Ответ: 34 ч 6 мин 18 с.
173. Сколько времени потребуется для завершения реакции при  $18^\circ\text{C}$ , если при  $90^\circ\text{C}$  она заканчивается за 20 с, а  $\gamma = 3,3$ ? Ответ: 24 ч 4 мин 56 с.
174. При  $20^\circ\text{C}$  реакция заканчивается за 105 с, а при  $40^\circ\text{C}$  – за 50 с. Вычислить энергию активации. Ответ: 28,28 кДж/моль.
175. Во сколько раз возрастёт скорость реакции при повышении температуры с  $30^\circ\text{C}$  до  $50^\circ\text{C}$ , если энергия активации равна 125,5 кДж/моль? Ответ: 21,8 раз.
176. Реакция при  $20^\circ\text{C}$  завершается за 60 с. Сколько для этого потребуется времени при  $40^\circ\text{C}$ , если энергия активации равна 33,4 кДж/моль? Ответ: 25 с.
177. Константа скорости некоторой реакции при  $20^\circ\text{C}$  равна 0,03, а при  $40^\circ\text{C}$  – 0,5. Вычислить энергию активации и рассчитать константу скорости при  $30^\circ\text{C}$ . Ответ: 107,29 кДж/моль; 0,25.
178. Константа скорости реакции при 580K равна 12,4, а при 650K – 800. Вычислить энергию активации. Ответ: 186,8 кДж/моль.
179. При повышении температуры с  $20^\circ\text{C}$  до  $50^\circ\text{C}$  скорость реакции возросла в три раза. Чему равна энергия активации реакции? Ответ: 28,82 кДж/моль.
180. В присутствии катализатора энергия активации некоторой реакции снижается с 89,3 до 70,8 кДж/моль. Во сколько раз возрастёт скорость реакции при постоянной температуре ( $30^\circ\text{C}$ )? Ответ: в 1543 раза.

### Тема 1.6. Химическое и фазовое равновесие

Среди множества химических реакций выделяют необратимые и обратимые реакции.

Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением исходных веществ в конечные продукты, называются необратимыми.

Условием необратимости химической реакции служит: выпадение осадка, выделение газа, образование малодиссоциируемого вещества и выделение большого количества энергии. В уравнениях необратимых реакций между левой и правой частями ставится знак равенства или стрелка.

Обратимыми называются такие реакции, которые одновременно протекают в двух взаимно противоположных направлениях.

В уравнениях обратимых реакций ставят две стрелки, направленные в противоположные стороны.

Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением химического равновесия. Химическое равновесие можно определить как состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой ( $v_{пр} = v_{обр}$ ).

В состоянии равновесия прямая и обратная реакции не превращаются, поэтому такое равновесие называется подвижным или динамическим равновесием.

Концентрация реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются равновесными.

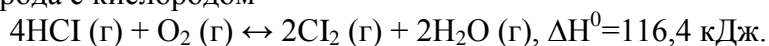
Химическое равновесие характеризуется константой равновесия ( $K_p$ ) – отношением констант скоростей прямой и обратной. Например, для гомогенной системы  $CO(g) + H_2O(g) \leftrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$  константа равновесия запишется следующим образом:

$$K_p = \frac{K_{пр}}{K_{обр}} = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO] \cdot [H_2O]}$$

Приведённое математическое выражение называется законом действия масс для обратимой химической реакции.

Переход реакционной системы от одного состояния равновесия к другому называется смещением (или сдвигом) химического равновесия. На смещение химического равновесия оказывают влияние концентрация реагирующих веществ, температура, а для газообразных веществ – и давление. Направление смещения химического равновесия под действием данных факторов определяется общим положением, известным под названием принципа подвижного равновесия или принципа Ле Шателье – Брауна: если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое – либо внешнее воздействие, то оно благоприятствует протеканию той реакции, которая ослабляет воздействие.

Рассмотрим принцип Ле Шателье – Брауна на примере реакции взаимодействия хлороводорода с кислородом



- 1) Увеличение концентрации реагирующих веществ будет смещать равновесие в сторону расхода этих веществ, т.е. вправо. Уменьшение концентрации реагирующих веществ – в сторону их образования, т.е. влево.
- 2) Поскольку прямая реакция экзотермическая, то повышение температуры будет способствовать протеканию процесса поглощения температуры, т.е. равновесие сместится влево. Поглощение температуры сместит равновесие в сторону прямой реакции.
- 3) Влияние давления на равновесие возможно только в газообразных системах, идущих с изменением количества молей газообразных веществ. Повышение давления приводит к смещению равновесия в сторону реакции, приводящей к меньшему количеству вещества, т.е. вправо. Уменьшение давления – влево.

Катализаторы не влияют на смещение химического равновесия в системе, т.к. в одинаковой степени изменяют скорость прямой и обратной реакции.

### Примеры решения задач по теме

Задача 1. Как повлияет увеличение давления на химическое равновесие в обратимой системе:  $Fe_2O_3(к) + 3H_2(г) \leftrightarrow 2Fe(к) + 3H_2O(г)$ .

*Решение:* В гетерогенной равновесной системе повышение давления должно привести к смещению равновесия в сторону реакции с меньшим числом молей газообразных веществ. Так как количество молей газообразных веществ прямой и обратной реакции одинаковы, то изменение давления не приведёт к смещению равновесия в системе.

Задача 2. Вычислить равновесные концентрации водорода и иода, если известно, что их начальные концентрации составляли 0,02 моль/л, а равновесная концентрация иодоводорода – 0,03 моль/л. Вычислить константу равновесия.

Дано:

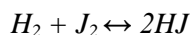
Решение:

$$[H_2]_{исх} = [J_2]_{исх} = 0,02 \text{ моль/л}$$

$$[HJ]_p = 0,03 \text{ моль/л}$$

Найти:  $K_p$  - ?

Запишем уравнение реакции



Из уравнения реакции видно, что на образование 0,03 моля HJ расходуется по 0,015 моля  $H_2$  и  $J_2$ , следовательно, их равновесные концентрации равны  $0,02 - 0,015 = 0,005$  моль/л. Тогда  $K_p$  будет

$$\text{равна } K_p = \frac{[HJ]^2}{[H_2] \cdot [J_2]} = \frac{0,03^2}{0,005 \cdot 0,005} = 36$$

Ответ: 36

**Задача 3.** В системе  $CO(g) + Cl_2(g) \leftrightarrow COCl_2(g)$  равновесные концентрации веществ равны:  $CO - 0,2$  моль/л,  $Cl_2 - 0,3$  моль/л и  $COCl_2 - 1,2$  моль/л. Вычислить константу равновесия системы и исходные концентрации хлора и оксида углерода (II).

Дано:

$$[CO]_p = 0,2 \text{ моль/л}$$

$$[Cl_2]_p = 0,3 \text{ моль/л}$$

$$[COCl_2]_p = 1,2 \text{ моль/л}$$

Найти:

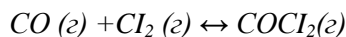
$$[CO]_{исх} \text{ моль/л - ?}$$

$$[Cl_2]_{исх} \text{ моль/л - ?}$$

$$[COCl_2]_{исх} \text{ моль/л - ?}$$

$K_p$  - ?

Решение:



Из уравнения реакции видно, что для образования 1,2 моля  $COCl_2$  расходуется по 1,2 моля  $CO$  и  $Cl_2$ . Следовательно,

$$[CO]_{исх} = 0,2 + 1,2 = 1,4 \text{ моль/л,}$$

$$[Cl_2]_{исх} = 0,3 + 1,2 = 1,5 \text{ моль/л}$$

$$K_p = \frac{[COCl_2]}{[CO] \cdot [Cl_2]} = \frac{1,2}{0,3 \cdot 0,2} = 20$$

Ответ: 1,4 моль/л; 1,5 моль/л; 20.

### Вопросы для самоконтроля

1. В чём состоит различие между обратимыми и необратимыми химическими реакциями?
2. Какие реакции практически необратимы?
3. Что называется состоянием химического равновесия и почему оно называется динамическим?
4. Что такое константа химического равновесия, от каких факторов она зависит?
5. Как формулируется правило Ле Шателье – Брауна?
6. Какие факторы влияют на химическое равновесие?
7. Как влияют катализаторы на химическое равновесие системы?

### Контрольные задания

181. Как повлияет увеличение давления на химическое равновесие в обратимой системе  $Fe_3O_4(m) + CO(g) \leftrightarrow 3FeO(m) + CO_2(g)$ ?
182. В каком направлении сместится равновесие в системе  $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$  ( $\Delta H < 0$ ), если а) уменьшит давление в системе; б) увеличит температуру; в) увеличит концентрацию азота?
183. Записать константу химического равновесия для обратимых реакций: а)  $C(k) + 2H_2(g) \leftrightarrow CH_4(g)$ ; б)  $4HCl(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$ ; в)  $2NO_2(g) \leftrightarrow 2NO(g) + O_2(g)$ .

184. Равновесие в реакции  $2\text{NO}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$  установилась при концентрации (моль/л):  $[\text{NO}_2]=0,03$ ;  $[\text{NO}]=0,09$ ;  $[\text{O}_2]=0,20$ . Вычислить константу равновесия этой реакции. Ответ: 1,8.
185. Реакция  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$  протекает в объёме 20 литров. Состав равновесной смеси 0,28 г CO, 0,355 г  $\text{Cl}_2$  и 0,495 г  $\text{COCl}_2$ . Вычислить константу равновесия данной системы. Ответ:  $2 \cdot 10^3$ .
186. В сосуд объёмом 2 л помещено 0,53 моля водорода и 0,3 моля азота. К моменту равновесия образовалось 0,02 моля аммиака. Вычислить константу равновесия. Ответ:  $2,76 \cdot 10^{-3}$ .
187. Вычислить равновесные концентрации водорода и иода в реакции  $\text{H}_2 + \text{J}_2 \leftrightarrow 2\text{HJ}$  и константу равновесия, если их начальные концентрации составили 0,7 и 1,6 моль/л соответственно, равновесная концентрация иодоводорода – 0,8 моль/л. Ответ: 0,3 моль/л; 1,2 моль/л; 2,22.
188. Исходные концентрации веществ в реакции  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$  составляли:  $[\text{N}_2]=0,6$  моль/л;  $[\text{O}_2]=1,2$  моль/л; а равновесная концентрация  $[\text{NO}]=0,5$  моль/л. Вычислить равновесные концентрации азота и кислорода, а также константу равновесия. Ответ: 0,35 моль/л; 0,95 моль/л; 0,75.
189. Вычислить исходные концентрации веществ в реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}_2$  и константу равновесия, если равновесные концентрации составили  $[\text{CO}]=0,44$  моль/л;  $[\text{O}_2]=0,12$  моль/л;  $[\text{CO}_2]=0,18$  моль/л. Ответ: 0,62 моль/л; 0,21 моль/л; 0,251.
190. Начальные концентрации веществ в обратимой реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}_2$  равны  $[\text{CO}]=3$  моль/л;  $[\text{O}_2]=5$  моль/л; константа равновесия равна 2,2. Каков состав (моль/л) реакционной смеси при равновесии? Ответ: 0,65 моль/л; 3,82 моль/л; 2,35 моль/л.
191. Каков состав равновесной смеси веществ (моль/л), участвующих в реакции  $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{PCl}_5$ , если исходные концентрации трихлорида фосфора и хлора равны 0,7 и 1,2 моль/л соответственно, а константа равновесия равна 3. Ответ: 0,22 моль/л; 0,72 моль/л; 0,48 моль/л.
192. Равновесие реакции  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$  установилась при следующих концентрациях веществ:  $[\text{SO}_2]=0,2$  моль/л;  $[\text{O}_2]=0,15$  моль/л;  $[\text{SO}_3]=1,2$  моль/л. Рассчитать, как изменятся скорости прямой и обратной реакций, если уменьшить объём занимаемый газами, в 2 раза.
193. Рассчитать, как изменятся скорости прямой и обратной реакций при увеличении давления в три раза в системе  $\text{H}_2 + \text{J}_2 \leftrightarrow 2\text{HJ}$ . Куда сместится равновесие?
194. Исходя из равенства скоростей прямой и обратной реакций, выведите выражение для констант равновесия следующих гетерогенных систем: а)  $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$ ; б)  $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ ; в)  $2\text{H}_2 + \text{C} \leftrightarrow \text{CH}_4$ .
195. В каком направлении произойдёт смещение равновесия при повышении температуры в системах: а)  $\text{COCl}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$ ;  $\Delta H = 113$  кДж; б)  $2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ ;  $\Delta H = -171$  кДж; в)  $2\text{SO}_3 \leftrightarrow 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ ;  $\Delta H = 192$  кДж?
196. Исходные концентрации оксида азота двухвалентного и хлора в гомогенной системе  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{NOCl}$  составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислить константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% NO. Ответ: 0,416.
197. Вычислить процент разложения молекулярного хлора на атомы, если константа равновесия составляет  $4,2 \cdot 10^{-4}$ , а исходная концентрация хлора 0,04 моль/л. Ответ: 5%.
198. Пентахлорид фосфора диссоциирует при нагревании по уравнению  $\text{PCl}_5 \leftrightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ . Вычислить константу равновесия этой реакции, если из 4 молей  $\text{PCl}_5$ , находящихся в закрытом сосуде ёмкостью 10 л, подверглись разложению 1,5 моля. Ответ: 1,25.
199. Константа скорости реакции разложения  $\text{N}_2\text{O}$ , протекающей по уравнению  $2\text{N}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ , равна  $5 \cdot 10^{-4}$ . Начальная концентрация  $\text{N}_2\text{O}$  равна 6,0 моль/л. Вычислить начальную скорость реакции и её скорость, когда разложится 50%  $\text{N}_2\text{O}$ . Ответ:  $1,8 \cdot 10^{-2}$ ;  $4,5 \cdot 10^{-3}$ .
200. Предложите оптимальные условия (температуру, давление, изменение концентрации) для промышленного синтеза аммиака из азота и водорода.

## Тема 1.7. Растворы неэлектролитов. Концентрация. Коллигативные свойства растворов

Растворы – это однородные (гомогенные) системы, состоящие их двух и более компонентов (составных частей) и продуктов их взаимодействия. В природе растворы имеют большое значение. Растения усваивают вещества в виде растворов. Усвоение пищи животных и человека связано с переводом питательных веществ в раствор. Растворами являются важнейшие физиологические жидкости (кровь, лимфа и др.). Многие химические реакции протекают в растворах.

Важной характеристикой любого раствора является его состав.

### 1.7.1. Способы выражения концентрации раствора.

Существуют различные способы численного выражения состава раствора: массовая доля, молярная концентрация, нормальная концентрация, моляльная концентрация.

Концентрацией раствора называется содержание растворённого вещества в определённой массе или известном объёме раствора или растворителя.

Массовая доля растворённого вещества равна отношению массы растворённого вещества к общей массе раствора ( $\omega$ ). Массовая доля величина безразмерная.

$$\omega = \frac{m_{p.в.}}{m_{p-ра}}$$

где  $m_{p.в.}$  - масса растворённого вещества, г;

$m_{p-ра}$  - общая масса раствора, г;  $m_{p-ра} = m_{p.в.} + m_{p-ля}$

$m_{p-ля}$  - масса растворителя, г.

Массовую долю можно перевести в проценты (процентную концентрацию), умножив на 100%. Процентная концентрация показывает сколько граммов растворённого вещества в 100 г раствора.

Молярная концентрация (молярность) равна отношению количества молей растворённого вещества к объёму раствора, выраженного в литрах.

$$C_m = \frac{\nu}{V} = \frac{m_{p.в.}}{M \cdot V}, \text{ моль / л}$$

Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль растворённого вещества, называется молярным.

Нормальная концентрация (нормальность) равна отношению количества эквивалентов растворенного вещества к объёму раствора в литрах.

$$C_n = \frac{\nu}{V} = \frac{m_{p.в.}}{\mathcal{E} \cdot V}, \text{ экв / л}$$

Моляльная концентрация (моляльность) равна отношению количества молей растворённого вещества, содержащихся в 1000 г растворителя.

$$C_{m+} = \frac{\nu}{m_{p-ля}}, \text{ моль / г}$$

Титром раствора называют число граммов растворённого вещества в 1 см<sup>3</sup> (мл) раствора

$$T = \frac{C_n \cdot M_2}{1000}, \text{ г / см}^3$$

### Примеры решения задач по теме

Задача 1. Сколько граммов поваренной соли и воды необходимо для приготовления 2 кг 20%-го раствора?

Дано:

$$m_{p-ра} = 2 \text{ кг}$$

$$\omega = 20\% = 0,2$$

Найти:

$$m_{p.в.(NaCl)}, \text{ г} - ?$$

$$m_{p-ля (H_2O)}, \text{ г} - ?$$

Решение:

$$\omega = \frac{m_{p.в.}}{m_{p-ра}}$$

Переведём массу раствора в граммы

$$m_{p-ра} = 2 \text{ кг} = 2000 \text{ г}$$

Из основной формулы находим массу растворённого вещества

$$m_{p.в.(NaCl)} = \omega \cdot m_{p-ра} = 0,2 \cdot 2000 = 400 \text{ (г)}$$

Находим массу растворителя

$$m_{p-ля} = m_{p-ра} - m_{p.в.} = 2000 - 400 = 1600 \text{ (г)}$$

Ответ: 400 г; 1600 г.

Задача 2. В 250 г воды растворено 50 г кристаллогидрата  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ . Вычислить массовую долю кристаллогидрата и безводного сульфата железа (II) в растворе.

Дано:

$$m_{p-ля} = 250 \text{ г}$$

$$m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 50 \text{ г}$$

Найти:

$$\omega_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} - ?$$

$$\omega_{FeSO_4} - ?$$

Решение:

Масса раствора кристаллогидрата будет равна

$$m_{p-ра} = m_{p-ля} + m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 250 + 50 = 300 \text{ (г)}$$

Находим массовую долю кристаллогидрата

$$\omega_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} : m_{p-ра} = 50 : 300 = 0,167 \text{ (16,7\%)}$$

Из пропорции находим массу безводной соли  $FeSO_4$

Для этого находим молярные массы:

$$M_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 278 \text{ г/моль};$$

$$M_{FeSO_4} = 152 \text{ г/моль};$$

$$50 \text{ г (} FeSO_4 \cdot 7H_2O \text{)} \text{ ————— } 278 \text{ г/моль}$$

$$m, \text{ г (} FeSO_4 \text{)} \text{ ————— } 152 \text{ г/моль}$$

$$m_{FeSO_4} = 50 \cdot 152 : 278 = 27,4 \text{ (г)}$$

Отсюда массовая доля безводной соли 300 г раствора составляет:

$$\omega_{FeSO_4} = 27,4 : 300 = 0,091 \text{ (9,1\%)}$$

Ответ: 0,167; 0,091.

Задача 3. Какой объём 96 %-ной серной кислоты плотностью 1,84 г/мл и какую массу воды нужно взять для приготовления 100 мл 15 %-ного раствора серной кислоты плотностью 1,10 г/мл.

Дано:

$$\rho_{96\%} = 1,84 \text{ г/мл}$$

$$\text{раствора } H_2SO_4$$

$$V_{15\%H_2SO_4} = 100 \text{ мл}$$

Найти:

$$V_{96\%H_2SO_4}, \text{ мл} - ?$$

$$m_{p-ля (H_2O)}, \text{ мл} - ?$$

Решение:

Зная плотность раствора, найдём массу 100 мл 15 %-го  $\rho_{15\%} = 1,10 \text{ г/мл}$

$$m_{p-ра} = \rho \cdot V = 1,10 \cdot 100 = 110 \text{ (г)}$$

Находим массу серной кислоты, содержащейся в 110 г 15 %-го раствора

$$m_{p.в.(H_2SO_4)} = \frac{15 \cdot 110}{100} = 16,5 \text{ г}$$

Найдём объём 96 %-го раствора, содержащего 16,5 г  $H_2SO_4$ , рассуждая следующим образом: масса раствора 1 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/мл составляет 1,84 г ( $m_{p-ра 96\%} = \rho \cdot V$ ). Следовательно, масса растворённого вещества  $H_2SO_4$  будет равна  $1,84 \cdot 0,96 = 1,772$

( $m_{p.в.H_2SO_4} = m_{p-ра} \cdot \omega$ ). Таким образом, искомый объём

раствора серной кислоты будет равен  $16,5 : 1,77 = 9,32$  (мл)

Для приготовления 100 мл 15 %-го раствора серной кислоты потребуется 9,32 мл 96 %-го раствора серной кислоты и  $100 - 16,5 = 93,5$  (г) воды. Если учесть, что плотность воды практически равна 1, то 93,5 г воды займут объём 93,5 мл.

Ответ: 9,32 мл; 93,5 мл

**Задача 4:** Сколько надо взять едкого натра, чтобы приготовить 200 мл 0,1 М раствора едкого натра NaOH?

Дано:

$$V = 200 \text{ мл} = 0,2 \text{ л}$$

$$C_m = 0,1 \text{ М}$$

Найти:

$$m_{p.v. (NaOH)} \text{ г} - ?$$

Решение:

$$C_m = \frac{\nu}{V} = \frac{m_{p.v.}}{M \cdot V}, \text{ моль / л}$$

Находим молярную массу NaOH

$$M(NaOH) = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ г/моль}$$

Из основной формулы выводим массу растворённого вещества  $m_{p.v.} = C_m \cdot M \cdot V = 0,1 \cdot 40 \cdot 0,2 = 0,8$  (г)

Ответ: 0,8 г

**Задача 5:** Определить нормальность соляной кислоты, если на нейтрализацию 20 мл её пошло 30 мл 0,1 н раствора едкого натра.

Дано:

$$V_{HCl} = 20 \text{ мл}$$

$$V_{NaOH} = 30 \text{ мл}$$

$$N_{NaOH} = 0,1 \text{ н}$$

Найти:  $N_{HCl}$  - ?

Решение:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}; \quad \frac{V_{HCl}}{V_{NaOH}} = \frac{N_{NaOH}}{N_{HCl}};$$

$$N_{HCl} = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH}}{V_{HCl}} = \frac{30 \cdot 0,1}{20} = 0,15 \text{ н}$$

Ответ: 0,15 н

### Вопросы для самоконтроля

1. Какой из компонентов раствора следует считать растворителем?
2. Можно ли считать растворы механическими смесями? Почему?
3. Являются ли растворы химическими соединениями? Почему?
4. Почему процесс растворения является эндотермическим процессом?
5. Объясните, в чём сущность процесса растворения.
6. Что называется концентрацией раствора?
7. Что такое молярность, нормальность, моляльность раствора?
8. Дайте определение понятию «массовая доля».
9. Какова зависимость между объёмами и нормальностями растворов, реагирующих без остатка?
10. Что называется титром раствора?

### Контрольные задания

201. Сколько граммов KCl следует растворить в 100 г воды для получения 5 %-го раствора?  
Ответ: 5,25 г.
202. Сколько граммов NaCl и воды следует взять для приготовления 240 г 10 %-го раствора?  
Ответ: 24 г и 216 г.
203. Чему равна процентная (по массе) концентрация раствора, полученного в результате растворения 90 г вещества в 180 г воды? Ответ: 33,3 %.

204. Определить массовую долю раствора, полученного при растворении 75 г карбоната калия в 300 г воды. Ответ: 0,20.
205. В 750 г воды растворили 60 г нитрата серебра. Вычислить процентную (по массе) концентрацию полученного раствора. Ответ: 7,4 %.
206. В 240 мл воды растворили 80 г соли. Вычислить процентную (по массе) концентрацию полученного раствора, если плотность воды равна 1. Ответ: 25%.
207. Сколько граммов сульфита натрия потребуется для приготовления 5 л 8%-го раствора, плотностью 1,075 г/мл? Ответ: 430 г.
208. Сколько граммов соляной кислоты содержится в 250 мл 10 %-го раствора, плотностью 1,05 г/мл. Ответ: 26,25 г.
209. Сколько едкого натра содержится в 40 мл раствора, концентрация которого равна 32 %? Ответ: 17,3 г.
210. Сколько граммов  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  следует растворить в 250 г воды для получения раствора, содержащего 5% безводной соли? Ответ: 29,8 г.
211. Сколько граммов 3%-го раствора  $\text{MnSO}_4$  можно приготовить из 100 г  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ? Ответ: 1628 г.
212. Какое количество  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и воды надо взять для приготовления 3 кг раствора, содержащего 4% безводной соли? Ответ: 227 г и 2778 г.
213. К 300 г 15%-го раствора KOH прибавили 300 г воды. Определить процентную (по массе) концентрацию полученного раствора. Ответ: 7,5 %.
214. Сколько литров 2,5 %-го раствора едкого натра плотностью 1,03 г/мл можно приготовить из 80 мл 35 %-го раствора плотностью 1,38 г/мл? Ответ: 1,6 л.
215. Вычислить молярную концентрацию раствора, который содержит в 2 л 34,8 г сульфата калия. Ответ: 0,1М.
216. Определить нормальность раствора, 800 мл которого содержит 12,25 серной кислоты. Ответ: 0,31н.
217. Вычислить молярность и нормальность 40 %-го раствора фосфорной кислоты плотностью 1,24 г/мл. Ответ: 5,1М и 15,3н.
218. Сколько мл 49 %-го раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  плотностью 1,33 г/мл потребуется для приготовления 2 л 0,1н раствора? Ответ: 10 мл.
219. Сколько мл 0,1н раствора щёлочи потребуется для осаждения в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  всего железа, содержащегося в 250 мл 0,2н раствора  $\text{FeCl}_3$ ? Ответ: 500 мл.
220. Плотность раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$  равна 1,22 г/мл. Из 1 л этого раствора при действии соляной кислоты получено 44,5 л углекислого газа (н.у.). Вычислить массовую долю содержания карбоната калия в растворе и нормальность раствора. Ответ: 22,5% и 3,97н.

### 1.7.2. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов

Физико – химические свойства разбавленных растворов (коллигативные свойства), такие, как осмотическое давление ( $P_{\text{осм}}$ ); понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором ( $\Delta p$ ); повышение температуры кипения ( $\Delta T_{\text{кип}}$ ) и понижение температуры кристаллизации ( $\Delta T_{\text{крист}}$ ) значительно отличаются от тех же свойств растворов более высокой концентрации. Коллигативные свойства растворов весьма мало зависят от природы растворённого вещества.

Явление осмоса – односторонняя диффузия растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку (мембрану).

Мерой интенсивности протекания осмоса является осмотическое давление. К осмотическому давлению применимы законы газового состояния. Эта аналогия выражается законом Вант – Гоффа: осмотическое давление раствора численно равно тому давлению, которая производила бы растворённое вещество, если бы оно находилось при данной температуре в газообразном состоянии и занимало бы объём, равный объёму раствора.

Зависимость осмотического давления от объёма раствора, количества растворённого вещества и температуры выражается уравнением, аналогичным уравнению Менделеева – Клапейрона для газов.

$$P_{осм} = \frac{m}{M} \cdot RT,$$

где  $m$  – масса растворённого вещества;

$M$  – молекулярная масса;

$R$  – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К;

$T$  – температура, К.

Растворы, обладающие одинаковым осмотическим давлением называются изотоническими.

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором ( $\Delta p$ ) равно молярной доле растворённого вещества.

$$\Delta p = p_0 - p = p_0 \frac{v_1}{v_2} \quad \text{или}$$

$$\Delta p = p_0 \frac{m_1 \cdot M_2}{M_1 \cdot m_2};$$

где  $p_0$  – давление насыщенного пара чистого растворителя;

$p$  – давление насыщенного пара раствора;

$v_1$  – число молей растворённого вещества;

$v_2$  – число молей растворителя;

$m_1, M_1$  и  $m_2, M_2$  – массы и молекулярные массы растворённого вещества и растворителя соответственно;

Данное уравнение является математическим выражением первого (тонометрического) закона идеальных растворов Ф. Рауля.

Растворы неэлектролитов замерзают при более низкой температуре, кипят при более высокой температуре, чем чистый растворитель. Понижение температуры кристаллизации (замерзания) и повышения температуры кипения раствора пропорциональны концентрации растворённого вещества (второй закон Рауля).

$$\Delta T_{\text{крист}} = K \cdot C \quad \text{и} \quad \Delta T_{\text{кип}} = \mathcal{E} \cdot C,$$

где  $K$  – постоянная температуры кристаллизации растворителя (криоскопическая постоянная);

$\mathcal{E}$  – постоянная температуры кипения растворителя (эбулиоскопическая постоянная);

$C$  – концентрация растворённого вещества в молях на 1000 г растворителя (моляльная концентрация).

Второй закон Рауля можно записать и в другом виде:

$$\Delta T_{\text{крист}} = K \frac{m_{\text{р.в.}} \cdot 1000}{m_{\text{р-ля}} \cdot M} \quad \text{и} \quad \Delta T_{\text{кип}} = \mathcal{E} \frac{m_{\text{р.в.}} \cdot 1000}{m_{\text{р-ля}} \cdot M};$$

где  $m_{\text{р.в.}}$  – масса растворённого вещества, г;

$m_{\text{р-ля}}$  – масса растворителя, г;

$M$  – молярная масса растворённого вещества, г/моль.

### Примеры решения задач по теме

**Задача 1.** Вычислить величину осмотического давления раствора, в 1 л которого содержится 0,2 моля неэлектролита, если температура равна 17<sup>0</sup>С.

Дано:

$V=1\text{л}$

$\nu = 0,2 \text{ моля}$

$T = 17^{\circ}\text{C} = 290\text{K}$

Решение:

При выражении объёма в литрах уравнение Менделеева-Клапейрона для осмотического давления будет иметь вид  $P_{осм} = 10^3 C_M RT$ .

Найти:  $P_{осм}$  кПа -?

$$P_{осм} = \frac{m}{M} \cdot RT = 0,2 \cdot 8,314 \cdot 290 \cdot 10^3 = 482190 \text{ Па} = 482,2 \text{ кПа}$$

Ответ: 482,2 кПа

Задача 2. Определить массу глюкозы  $C_6H_{12}O_6$ , которую должен содержать 1 л раствора, чтобы быть изотоничным раствору, содержащему в 1 л 9,2 г глицерина  $C_3H_8O_3$ .

Дано:

$$V=1 \text{ л}$$

$$m(C_3H_8O_3)=9,2 \text{ г}$$

$$\frac{P_{осм}(C_6H_{12}O_6)=P_{осм}(C_3H_8O_3)}$$

Найти:  $m(C_6H_{12}O_6)$ , г-?

Решение:

Определим молярную концентрацию глицерина

$$C_m = \frac{\nu}{V} = \frac{m_{р.в.}}{M \cdot V} = \frac{9,2}{92 \cdot 1} = 0,1 \text{ моль / л}$$

Так как по условию растворы изотонические, то концентрация глюкозы должна быть равна 0,1 моль/л. Следовательно,  $m(C_6H_{12}O_6)=180 \cdot 0,1=18 \text{ г}$ .

Ответ: 18г

Задача 3. Требуется вычислить давление пара раствора, содержащего при  $20^\circ\text{C}$  0,2 моля сахара в 450 г воды. Давление водяного пара при этой температуре равно 2332,75 Па.

Дано:

$$\nu_{сахара} = 0,2 \text{ моля}$$

$$m_{воды} = 450 \text{ г}$$

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

$$p_0=2332,75 \text{ Па}$$

Найти:  $p$ , Па-?

Решение:

Найдём число молей растворителя:

$$\nu_{воды} = 450 : 18 = 25 \text{ (моль)}$$

Подставляем известные величины в формулу

$$\Delta p = p_0 \frac{\nu_1}{\nu_2} = 2332,75 \frac{0,2}{25} = 18,66 \text{ Па}$$

Тогда, давление пара раствора

$$p = p_0 - \Delta p = 2332,75 - 18,66 = 2314,1 \text{ Па}$$

Ответ: 2314,1 Па

Задача 4. Вычислить температуру замерзания раствора, содержащего 44 г глюкозы  $C_6H_{12}O_6$  в 0,2 кг воды. Криоскопическая константа воды равна  $1,86^\circ$

При решении подобных задач использовать таблицу,,,,,,,,,,,,,

Дано:

$$m(C_6H_{12}O_6)=44 \text{ г}$$

$$m_{р-ля}=0,2 \text{ кг}$$

$$K=1,86^\circ$$

Найти:  $T_{крис}$  -?

Решение:

Находим температуру кристаллизации раствора

$$\Delta T_{крис} = K \frac{m_{р.в.} \cdot 1000}{m_{р-ля} \cdot M} = 1,86 \frac{44 \cdot 1000}{180 \cdot 0,2} = 2,27^\circ$$

Тогда,  $T_{крис} = -2,27^\circ$

Ответ:  $-2,27^\circ$

Задача 5. При растворении 2,626г фенола  $C_6H_5OH$  в 100г этилового спирта температура кипения повысилась на  $0,324^\circ$ . Вычислить молярную массу фенола.

Дано:

$$m(C_6H_5OH) = 2,626 \text{ г}$$

$$\Delta T_{кип} = 0,324^\circ$$

$$m_{р-ля} = 100 \text{ г}$$

$$E = 1,160 \text{ (по табл ...)}$$

Найти:

$M(C_6H_5OH)$ , г/моль -?

Решение:

Подставим известные величины в формулу:

$$M = \frac{E \cdot 1000 \cdot m_{р.в.}}{\Delta T_{кип} \cdot m_{р-ля}} = \frac{1,16 \cdot 1000 \cdot 626}{0,324 \cdot 100} = 94 \text{ г / моль}$$

Ответ: 94 г/

## Вопросы для самоконтроля

1. В чем заключается явление осмоса?
2. Что называется осмотическим давлением? По какой формуле вычисляется осмотическое давление?
3. Как вычислить молярную массу растворенного неэлектролита, зная осмотическое давление его раствора?
4. Какие растворы называются изотоническими?
5. Чем отличается давление пара раствора от давления пара чистого растворителя?
6. Приведите различные формулировки I закона Рауля и его математические выражения.
7. В чем отличие температур замерзания и кипения растворов неэлектролитов от тех же величин для чистых растворителей?
8. Приведите формулировки и математические выражения II закона Рауля.
9. Каков физический смысл криоскопической и эбуллиоскопической констант растворителя?
10. Как вычислить молярную массу неэлектролита с помощью криоскопии и эбуллиоскопии?

### **Контрольные задания**

221. Вычислить осмотическое давление раствора сахара  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , если 1 л раствора содержит 85,5 г растворенного вещества, а температура равна  $17^{\circ}C$ . Ответ: 602,8 кПа.
222. Раствор содержит в 1 л 0,4 моля неэлектролита. Вычислить осмотическое давление раствора при  $27^{\circ}C$ . Ответ: 999,7 кПа.
223. Вычислить, при какой температуре осмотическое давление раствора, содержащего 45 г глюкозы в 1 л, достигнет 656,8 кПа. Ответ: 316К.
224. Сколько граммов глюкозы содержится в 0,2 л раствора, осмотическое давление которого при  $37^{\circ}C$  составляет 810,6 кПа? Ответ: 11,3 г.
225. Осмотическое давление раствора, в 0,25 л которого содержится 0,66 г мочевины, равно 111439 Па при  $33^{\circ}C$ . Вычислить молярную массу мочевины. Ответ: 60,3 г/моль.
226. Раствор, содержащий при  $27^{\circ}C$  7,4 г глюкозы в 1 л, изотоничен раствору мочевины  $CO(NH_2)_2$ . Сколько граммов мочевины содержит 1 л раствора? Ответ: 2,47 г.
227. При какой температуре должен находиться раствор, содержащий 0,42 моля неэлектролита в 1 л, чтобы быть изотоничным раствору, содержащему при  $20^{\circ}C$  6,4 г метилового спирта в 0,5 л раствора? Ответ:  $6^{\circ}C$ .
228. Вычислить, будут ли изотоническими растворы, содержащие при одной и той же температуре 0,25 моль/л сахара и 45 г/л глюкозы.
229. Давление водяного пара при  $25^{\circ}C$  составляет 3167,2 Па. Вычислить для той же температуры давление пара раствора, в 468 г которого содержится 18 г глюкозы  $C_6H_{12}O_6$ . Ответ: 3154,5 кПа.
230. Давление пара воды при  $20^{\circ}C$  составляет 2338,1 Па. Сколько граммов сахара  $C_{12}H_{22}O_{11}$  следует растворить в 710 г воды для получения раствора, давление пара которого на 18,66 Па ниже давления пара воды? Ответ: 109,3 г.
231. Вычислить давление пара 10 %-го водного раствора сахара при  $100^{\circ}C$ . Ответ: 100,73 кПа.
232. Определить молекулярную массу анилина, если при  $30^{\circ}C$  давление пара раствора, содержащего 3,08 г анилина в 370 г эфира, равно 85792 Па, а давление пара растворителя при той же температуре составляет 86365 Па. Ответ: 93.
233. При  $28^{\circ}C$  давление водяного пара составляет 3780 Па. Насколько понизится давление пара при той же температуре, если в 340 г воды растворить 54 г глюкозы? Ответ: 56,7 Па
234. Вычислить, на сколько градусов понизится температура замерзания бензола, если в 50 г его растворить 1,5 г нафталина  $C_{10}H_8$ . Ответ:  $0,5^{\circ}C$ .
235. На сколько градусов повысится температура кипения, если в 200 г воды растворить 12 г глюкозы? Ответ:  $0,17^{\circ}C$ .
236. При какой температуре будет кипеть 30% -й водный раствор сахара  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ? Ответ:  $100,65^{\circ}C$ .
237. В каком количестве воды следует растворить 23 г глицерина, чтобы получить раствор с температурой кипения  $100,104^{\circ}C$ ? Ответ: 1240 г.

238. Раствор, содержащий 6,15 г растворенного вещества в 150 г воды, замерзает при  $-0,93^{\circ}\text{C}$ . Определить молярную массу растворенного вещества. Ответ: 82 г/моль.

239. Раствор, содержащий 2,5 г фенола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  в 91 г бензола, замерзает при  $3,8^{\circ}\text{C}$ . Вычислить криоскопическую константу бензола, зная, что чистый бензол замерзает при  $5,5^{\circ}\text{C}$ . Ответ:  $5,2^{\circ}$ .

240. При растворении 0,029 моля неэлектролита в 100 г ацетона температура кипения последнего повысилась на  $0,43^{\circ}$ . Вычислить эбулиоскопическую константу ацетона. Ответ:  $1,48^{\circ}$ .

## Тема 1.8 Растворы электролитов. Ионные равновесия и обменные реакции в растворах электролитов

Вещества, полностью или частично распадающиеся в растворе или расплаве на ионы, называются электролитами.

При растворении в воде и в ряде неводных растворителей свойства электролитов проявляют соли, кислоты и основания. Электролитами являются также многие расплавленные соли, оксиды и гидроксиды, а также некоторые соли в твердом состоянии. Все электролиты проводят электрический ток. Переносчиками электрического тока являются ионы.

Распадаться на ионы могут только те молекулы, химическая связь в которых имеет достаточно высокую степень ионности. Полярность связи способствует проявлению большой электростатической составляющей межмолекулярного взаимодействия растворителя и электролита. Чтобы ионы, входящие в состав молекулы электролита, меньше притягивались друг к другу, растворитель должен обладать высоким значением относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ). Такие растворители называют ионизирующими.

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

Процесс распада молекул вещества на ионы под действием полярных молекул растворителя, а также при их расплавлении называется электролитической диссоциацией (теорией Аррениуса).

В результате диссоциации образуются не свободные ионы, а соединения ионов с молекулами растворителя. В общем случае любого растворителя эти соединения называются сольватами, а в частном случае (растворитель вода) – гидратами.

Известно, что растворы электролитов не подчиняются законам, справедливым для разбавленных растворов неэлектролитов, т.е. законам Рауля и Вант-Гоффа, так как число частиц в растворе электролита уже не определяется молярной (моляльной) концентрацией, а превышает эту величину (в растворе содержатся не только недиссоциированные молекулы, но и ионы). В формулы для неэлектролитов вводится изотонический коэффициент ( $i$ ). Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз увеличилось общее число частиц в растворе в результате частичного или полного распада на ионы.

### 1.8.1. Степень диссоциации. Сила электролита. Константы кислотности и основности

По своей природе все электролиты можно условно разделить на три группы: сильные, средней силы и слабые. Отнесение электролита к той или иной группе основано на экспериментально определяемом по электропроводности его 0,1н раствора при  $25^{\circ}\text{C}$ .

Степень диссоциации электролита ( $\alpha$ ) – это отношение числа его молекул, распавшихся в данном растворе на ионы, к общему числу молекул в растворе, или

$$\alpha = \frac{C_{\text{В(прод)}}}{C_{\text{В(общ)}}}, \text{ в долях единиц } (\alpha \cdot 100\%)$$

Сильные электролиты в водных растворах диссоциируют практически полностью. Истинная степень их диссоциации близка к 1 (100%), хотя экспериментально наблюдаемая (кажущаяся) находится в пределах от 30% и выше. Для ее вычисления используют зависимость

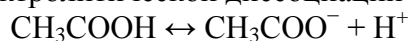
$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1},$$

где  $n$  – число ионов, на которые диссоциирует молекула электролита,  $i$  – изотонический (поправочный) коэффициент Вант – Гоффа  $i = 1 + \alpha(n - 1)$ . Электролиты средней силы диссоциируют частично ( $\alpha$  от 3% до 30%).

Слабые электролиты диссоциируют на ионы в очень малой степени ( $\alpha < 3\%$ ). В таблице 2, приложение 1 приведены примеры электролитов различной силы и даны примеры записи уравнений их диссоциации.

Степень диссоциации тем выше, чем меньше концентрация электролита (уменьшается вероятность эффективного столкновения разноименных ионов) и выше температура (приводит к большему разрыву молекул на ионы).

В растворе слабого электролита между молекулами и ионами устанавливается равновесие, поэтому, применяя закон действия масс, можно записать выражение константы равновесия. Например, для электролитической диссоциации (протолиза) уксусной кислоты

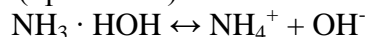


(для упрощения записи образование ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  не показано) константа равновесия (константа кислотности –  $K_k$ ) имеет вид

$$K_k = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

В числителе дроби стоят равновесные концентрации ионов – продуктов диссоциации, а в знаменателе – равновесная концентрация недиссоциированных молекул.

Аналогично для диссоциации (протолиза) слабого основания



можем записать константу диссоциации (константу основности)

$$K_o = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{HOH}]}$$

Константы кислотности ( $K_k$ ) и основности ( $K_o$ ) зависят от природы электролита, растворителя, температуры, но не зависят от концентрации раствора. Они характеризуют способность данной кислоты или данного основания распадаться на ионы: чем выше значение константы, тем легче диссоциирует электролит. Чем больше константа кислотности или основности, тем сильнее основание или кислота.

Многоосновные кислоты, а также основания двух – и более валентных металлов диссоциируют ступенчато. В растворах этих веществ устанавливаются сложное равновесие, в которых участвуют ионы различного заряда. Например, диссоциация гидроксида железа (II) идёт по двум ступеням. Каждой ступени диссоциации соответствует своя константа основности:

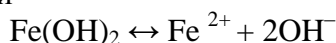


$$K_{o1} = \frac{[\text{FeOH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}$$



$$K_{o2} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{FeOH}^+]}$$

Суммарному уравнению диссоциации



соответствует константа

$$K_0 = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2}{[Fe(OH)_2]}$$

при этом

$$K_0 = K_{01} \cdot K_{02}$$

Константа диссоциации первой степени всегда выше, чем последующих ступеней ( $K_{к1} > K_{к2} \dots$  и  $K_{01} > K_{02} \dots$ ).

Между константой диссоциации (константой кислотности и константой основности) и степенью диссоциации существует следующая зависимость (закон разбавления Оствальда):

$$K_{к.о} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C,$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации;

$C$  – концентрация, моль/л.

Для очень слабых электролитов, когда  $\alpha \ll 1$  и  $1 - \alpha \sim 1$  данная формула упрощается:  
 $K_{к.о} = \alpha^2 \cdot C,$

откуда  $\alpha = \sqrt{\frac{K_{к.о}}{C}}$  или  $\alpha = \sqrt{KV}$ , где  $V$  – разбавление раствора ( $V=1/C$ ).

Это уравнение наглядно показывает связь, существующую между концентрацией слабого электролита и степенью его диссоциации: степень диссоциации возрастает при разбавлении раствора.

### Примеры решения задач

Задача 1. Вычислить степень диссоциации в 0,2М растворе муравьиной кислоты, если константа кислотности равна  $2,1 \cdot 10^{-4}$ .

Дано:

$$C=0,2M$$

$$K_{к}=2,1 \cdot 10^{-4}$$

Найти:  $\alpha, \% - ?$

Решение:

По закону разбавления Оствальда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{к}}{C}} = \sqrt{\frac{2,1 \cdot 10^{-4}}{0,2}} = 3,24 \cdot 10^{-2} = 3,24\%$$

Ответ: 3,24%

Задача 2. Вычислить концентрацию ионов гидроксидов  $[OH^-]$  в растворе, содержащем смесь  $NH_4OH$  ( $C=0,2M$ ) и  $NH_4Cl$  ( $C=1M$ ), если  $K_0=1,8 \cdot 10^{-5}$ .

Дано:

$$C(NH_4OH)=0,2M$$

$$C(NH_4Cl)=1M$$

$$K_0=1,8 \cdot 10^{-5}$$

Найти:

$[OH^-]$ , моль/л -?

Решение:

Концентрация тонов гидроксидов определяется равновесием диссоциации  $NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$ . Из выражения константы основности

$$K_0 = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} \text{ получим}$$

$$[OH^-] = \frac{K \cdot [NH_4OH]}{[NH_4^+]}$$

Равновесная концентрация  $[NH_4^+] = C(NH_4Cl) = 1 \text{ моль/л}$ , так как  $NH_4Cl$  – сильный электролит и почти полностью диссоциирует на ионы, а концентрацией  $[NH_4^+]$ , полученной при диссоциации слабого электролита  $NH_4OH$ , можно пренебречь. Тогда имеем:

$$[OH^-] = \frac{K \cdot [NH_4OH]}{[NH_4^+]} = \frac{0,2 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{1} = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Ответ:  $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$

### Контрольные задания

241. Вычислить константу диссоциации  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , если степень её диссоциации в 0,05 н растворе равна 1,9%. Ответ:  $1,8 \cdot 10^{-5}$
242. Константа диссоциации  $\text{HNO}_2$  равна  $5 \cdot 10^{-4}$ . Вычислить степень её диссоциации в 0,05 М растворе. Ответ: 10%.
243. Константа диссоциации  $\text{HF}$  равна  $7,4 \cdot 10^{-4}$ . Вычислить степень её диссоциации в 0,3М растворе. Ответ: 6,1%.
244. Вычислить константу диссоциации по первой ступени, если степень её диссоциации в 0,1М растворе равна 0,173%. Ответ:  $3 \cdot 10^{-7}$
245. Вычислить концентрацию ионов водорода и степень диссоциации 0,5 н раствора уксусной кислоты ( $K_K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ). Ответ:  $3 \cdot 10^{-3}$ ; 0,006.
246. Вычислить концентрацию ионов гидроксила и степень диссоциации 1 н раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $K_O = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ). Ответ:  $4,2 \cdot 10^{-3}$ ; 0,43 %.
247. Вычислить, при какой концентрации (моль/л) муравьиной кислоты 92 % её будут находиться в недиссоциированном состоянии ( $K_K = 2,1 \cdot 10^{-4}$ ). Ответ: 0,033 моль/л.
248. Вычислить степень диссоциации и концентрацию ионов водорода в 0,1М растворе  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , если константа её диссоциации по I ступени равна  $3 \cdot 10^{-7}$ . Ответ:  $1,7 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-4}$ .
249. Вычислить степень диссоциации и концентрацию ионов водорода в 0,1М растворе  $\text{H}_2\text{S}$ , если константа по I ступени равна  $9 \cdot 10^{-8}$ . Ответ:  $9,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $9,5 \cdot 10^{-3}$ .
250. Вычислить, каково должно быть процентное (по массе) содержание муравьиной кислоты в растворе, плотность равна единице, чтобы концентрация ионов водорода в нём составляла  $8,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Ответ: 1,8 %.
251. Вычислить степень диссоциации и концентрацию ионов водорода в 1%-ом растворе уксусной кислоты, плотность которого равна единице, а  $K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ . Ответ:  $1,7 \cdot 10^{-3}$ ; 1%.
252. В 0,1 н растворах степень диссоциации щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  равна 31%, а соляной – 92%. При какой концентрации раствора степень диссоциации щавелевой кислоты достигнет  $\alpha_{\text{HCl}}$ ? Ответ: При 0,0013 моль/л.
253. Вычислить при какой концентрации (моль/л) уксусной кислоты в растворе  $\alpha$  её составит 0,01. При какой концентрации  $\alpha$  будет в два раза больше?  $K_{\text{дис}} \text{CH}_3\text{COOH}$  равна  $1,8 \cdot 10^{-5}$ . Ответ: При 0,12 и 0,045 моль/л.
254. Вычислить концентрацию гидроксил – ионов в растворе, содержащем смесь 0,1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ответ:  $1,8 \cdot 10^{-6}$  моль/л
255. К 0,1 М раствору уксусной кислоты прибавили 0,2 М ацетата натрия. Вычислить концентрацию ионов водорода в смеси. Ответ:  $9 \cdot 10^{-6}$  моль/л.
256. Вычислить концентрацию ионов гидроксила в 0,05 н растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$ , содержащем 0,1 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ответ:  $9 \cdot 10^{-6}$  моль/л.
257. Сколько нужно ацетата натрия 1 л 0,1 н раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , чтобы концентрация ионов водорода стала равной  $1 \cdot 10^{-6}$ ? Ответ: 147,6 г
258. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода в 1 л 0,2 М раствора уксусной кислоты, если к нему прибавить 0,1 М раствор ацетата натрия ( $\alpha = 0,8$ )? Ответ: в 42 раза.
259. Напишите уравнение электролитической диссоциации, происходящей в растворах следующих веществ (в необходимых случаях учтите ступенчатость диссоциации):  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Для ступени, характеризующейся константой диссоциации, напишите её математическое выражение.
260. Напишите уравнение ступенчатой диссоциации следующих слабых электролитов:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ . Приведите названия ионов, содержащихся в растворах данных веществ. Напишите математические выражения констант для всех ступеней диссоциации одного из данных электролитов.

### 1.8.2. Сильные электролиты. Активность. Ионная сила.

В растворах сильных электролитов в результате их практически полной диссоциации создаётся высокая концентрация ионов. Взаимное притяжение ионов приводит к тому, что катионы и анионы оказываются окружёнными «ионной атмосферой» противоположно заряженных ионов. В результате эффективная концентрация ионов оказывается меньше их истинной концентрации.

Для характеристики поведения ионов в растворах сильных электролитов вводится понятие активности ( $a$ ). Под активностью иона понимают ту эффективную, условную концентрацию его, соответственно которой он действует при химических реакциях.

Концентрация иона и его активность связаны соотношением:

$$a = f \cdot C$$

$f$  – коэффициент активности.

Понятие применимо не только к отдельным ионам, но и к электролиту в целом. Активность электролита АВ (катион и анион однозарядны) связана с активностями ионов соотношением

$$a_{AB} = a^+ \cdot a^- = C^2 \cdot f^+ \cdot f^-$$

где  $a^+$  и  $a^-$  - активности, а  $f^+$  и  $f^-$  -коэффициенты активности катиона и аниона соответственно.

Для электролита АВ средняя активность ( $a_{\pm}$ ) и средний коэффициент активности ( $f_{\pm}$ ) связаны с активностями и активностей катионов и анионов соотношениями:

$$a_{\pm} = \sqrt{a^+ \cdot a^-}; \text{ и } f_{\pm} = \sqrt{f^+ \cdot f^-}$$

Важной характеристикой сильных электролитов является величина ионной силы раствора ( $I_c$ ), под которой понимают полусумму произведения концентрации всех находящихся в растворе ионов на квадрат их заряда

$$I_c = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z^2$$

Уравнение Дебая – Гюккеля связывает средний коэффициент активности сильного электролита с ионной силой раствора:

$$-\lg f_{\pm} = 0,502 \cdot z^2 \sqrt{I_c}$$

### Примеры решения задач по теме

Задача 1. Вычислить активность NaI в растворе, моляльность которого 0,05, если известно, что средний коэффициент активности равен 0,84.

Решение: Используем формулу

$$A_{NaI} = a^+ \cdot a^- = C^2 \cdot f^+ \cdot f^- = 0,05^2 \cdot 0,84^2 = 1,76 \cdot 10^{-3}$$

Ответ:  $1,76 \cdot 10^{-3}$

Задача 2. Вычислить ионную силу раствора ZnCl<sub>2</sub>, моляльность которого равна 0,2.

Решение: Используем формулу

$$I_c = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z^2 = \frac{1}{2} (0,2 \cdot 2^2 + 0,2 \cdot 1^2) = 0,6$$

Ответ: 0,6

Задача 3. Рассчитать активность CoCl<sub>2</sub> и средний коэффициент активности его ионов в растворе, содержащем 1,1 г CoCl<sub>2</sub> в 500 г воды.

Дано:

$$m(\text{CoCl}_2) = 1,1 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 500 \text{ г}$$

Решение:

Находим моляльность раствора

$$M = 1,1 \cdot 2 / 129,9 = 0,017 \text{ моль/г}$$

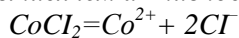
Вычисляем ионную силу раствора

$$I_c = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z^2 = \frac{1}{2} (0,017 \cdot 2^2 + 0,017 \cdot 2 \cdot 1^2) = 0,051$$

Найти:  $a_{\text{CoCl}_2}$  -?  $f_{\pm}$  -? | В таблице 3 приложения 1 для этой ионной силы находим коэффициенты активности ионов:

$$f_{\text{Co}^{2+}} = 0,44; f_{\text{Cl}^-} = 0,81$$

Вычисляем активности ионов, учитывая, что



$$a_{\text{Co}^{2+}} = f_{\text{Co}^{2+}} \cdot C_{\text{Co}^{2+}} = 0,44 \cdot 0,017 = 0,0075$$

$$a_{\text{Cl}^-} = f_{\text{Cl}^-} \cdot C_{\text{Cl}^-} = 0,81 \cdot 0,034 = 0,0275$$

$$\text{Находим } a_{\text{CoCl}_2} = a_{\text{Co}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 = 0,0075 \cdot 0,0275^2 = 5,7 \cdot 10^{-8}$$

Средний коэффициент активности ионов равен

$$f_{\pm} = \sqrt[3]{0,44 \cdot 0,81^2} = 0,66$$

Ответ:  $5,7 \cdot 10^{-8}$ ; 0,66

### Контрольные задания

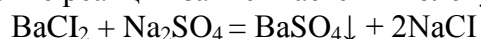
261. Вычислить активность  $\text{NaCl}$  в растворе, моляльность которого равна 0,02, а средний коэффициент активности  $f_{\pm}=0,89$ . Ответ:  $3,2 \cdot 10^{-4}$
262. Вычислить активность  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  в 0,01 моляльном растворе, если  $f_{\pm}=0,69$ . Ответ:  $1,3 \cdot 10^{-6}$
263. Вычислить активность  $\text{LaCl}_3$  в 0,018 моляльном растворе, если  $f_{\pm}=0,57$ . Ответ:  $8,2 \cdot 10^{-3}$
264. Вычислить среднюю активность  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  в 0,007 моляльном растворе, если  $f_{\pm}=0,74$ . Ответ:  $8,2 \cdot 10^{-3}$
265. Вычислить среднюю активность  $\text{MgCl}_2$  в 0,004 моляльном растворе, если  $f_{\pm}=0,80$ . Ответ:  $1,3 \cdot 10^{-7}$
266. Вычислить ионную силу раствора  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , моляльная концентрация которого равна 0,03 (моль/1000 г воды). Ответ: 0,09.
267. Вычислить ионную силу раствора  $\text{MgCl}_2$ , моляльная концентрация которого равна 0,015. Ответ: 0,045.
268. Вычислить ионную силу раствора, содержащего 3,28 г  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в 200 г воды. Ответ: 0,3.
269. Вычислить ионную силу раствора, содержащего 0,417 г  $\text{BaCl}_2$  в 125 г воды. Ответ: 0,048.
270. Вычислить ионную силу раствора, содержащего 0,373 г  $\text{KCl}$  и 2,116 г  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  в 250 г воды. Ответ: 0,14.
271. Вычислить ионную силу раствора, содержащего 0,085 г  $\text{NaNO}_3$  и 7,98 г  $\text{CuSO}_4$  в 200 г воды. Ответ: 0,105.
272. Вычислить активность  $\text{KI}$  в растворе, содержащем 0,664 г иодида калия в 200 г воды. Ответ:  $3,2 \cdot 10^{-4}$
273. Вычислить активность  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и средний коэффициент активности его ионов в растворе, содержащем 3,17 г соли в 500 г воды.  
Ответ:  $1,9 \cdot 10^{-5}$ ; 0,59.
274. Осмотическое давление 0,05 М раствора бинарного электролита при 27°C найдено равным 229,5 кПа. Вычислить изотонический коэффициент раствора. Ответ: 1,84.
275. Вычислить изотонический коэффициент 2 %-го водного раствора  $\text{NaCl}$ , который замерзает при  $-1,26^\circ\text{C}$ . Ответ: 1,93.
276. Найти изотонический коэффициент раствора, содержащего 10 г едкого натра в 1 кг воды, который кипит при 100, 234°C. Ответ: 1,80.
277. Вычислить кажущуюся степень диссоциации 0,15 %-го раствора гидроксида бария, если найдено, что он замерзает при  $-0,028^\circ\text{C}$ . Ответ: 0,77.
278. Вычислить кажущуюся степень диссоциации хлорида кальция в 0,2 М растворе, если осмотическое давление раствора при 27°C составляет 1247, 1 кПа. Ответ: 0,75.
279. Определить кажущуюся степень диссоциации  $\text{NaBr}$  в 0,12 н растворе, если при 17°C осмотическое давление раствора составляет 492,3 кПа. Ответ: 0,70.
280. Вычислить, при какой температуре будет замерзать раствор, содержащий 1 г  $\text{NaCl}$  в 99 г воды, если изотонический коэффициент равен 1,92. Ответ:  $-0,62^\circ\text{C}$ .

### 1.8.3. Ионные реакции

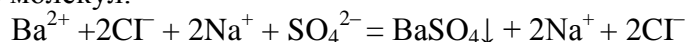
Так как электролиты в растворе находятся в виде ионов, то реакции между растворами солей, оснований, кислот – это реакция между ионами, или ионные реакции.

Порядок составления ионных уравнений рассмотрим на примере реакции между растворами  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

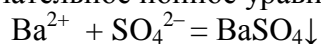
1. Уравнение реакции записывается в молекулярной форме:



2. Уравнение переписываем в ионной форме, при этом учитывая, что вещества малодиссоциируемые (слабые электролиты), труднорастворимые (осадок) и газообразные записываются в виде молекул:



3. Из обеих частей равенства исключаются ионы, встречающиеся в левой и правой частях и записывается окончательное ионное уравнение:

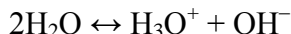


### Контрольные задания

281. Написать ионные уравнения реакций, протекающих при смешении растворов: а) соляной кислоты и едкого натра; б) гидроксида магния и соляной кислоты.
282. Написать ионные уравнения следующих реакций: а) карбонат калия + серная кислота; б) бикарбонат кальция + соляная кислота.
283. Написать ионные уравнения реакций растворения в соляной кислоте следующих нерастворимых в воде веществ: а)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ; б)  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .
284. Написать ионные уравнения реакций:  
 а)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{KOH} = \text{CH}_3\text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$ ,  
 б)  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS}\downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ .
285. Смешаны растворы веществ:  
 а)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2$ , б)  $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$ .  
 Написать ионные реакции их взаимодействия.
286. Написать ионные уравнения следующих реакций:  
 а)  $\text{CaCl}_2 + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{AgCl}\downarrow + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  
 б)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{S} = \text{PbS}\downarrow + 2\text{KNO}_3$ .
287. Написать ионные уравнения реакций:  
 а)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \dots$   
 б)  $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \dots$
288. Написать ионные уравнения реакций:  
 а)  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$ ,  
 б)  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .
289. Закончить уравнения реакций, написав их в ионной форме:  
 а)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \dots$   
 б)  $\text{AgNO}_3 + \text{FeCl}_3 \rightarrow \dots$
290. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими уравнениями:  
 а)  $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} + 2\text{H}^+$   
 б)  $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
291. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между а)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ; б)  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ .
292. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими уравнениями:  
 а)  $\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{BeO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$   
 б)  $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow$
293. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими уравнениями:  
 а)  $\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$   
 б)  $\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ .
294. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между а)  $\text{ZnOHNO}_3$  и  $\text{HNO}_3$ ; б)  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ .
295. Какие из веществ –  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{KHCO}_3$  – взаимодействуют с раствором гидроксида натрия. Запишите молекулярные и ионно – молекулярные уравнения этих реакций.
296. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими уравнениями:  
 а)  $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CuS}$ ;  
 б)  $\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3$ ;
297. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими уравнениями:  
 а)  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{J}^- \rightarrow \text{PbJ}_2$ ;  
 б)  $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .
298. Какие из веществ  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – взаимодействуют с раствором серной кислоты. Запишите молекулярные и ионно – молекулярные уравнения этих реакций.
299. Составьте молекулярные и ионно – молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а)  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .
300. Какие из веществ –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  – взаимодействуют с раствором гидроксида калия. Запишите молекулярные и ионно – молекулярные уравнения этих реакций.

### 1.8.4. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Буферные системы.

Вода является слабым электролитом и в малой степени диссоциирует по уравнению:



или, если не учитывать катион гидроксония, то:



Произведения концентраций ионов водорода и ионов гидроксила называется ионным произведением воды ( $K_{\text{в}}$ ). Ионное произведение воды есть величина постоянная при постоянной температуре.

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} (22^\circ\text{C})$$

Степень кислотности или щёлочности раствора можно выразить концентрацией ионов  $[\text{H}^+]$  или  $[\text{OH}^-]$ . Обычно пользуются концентрацией ионов водорода. Отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов называется водородным показателем pH:

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

тогда pH различных растворов будет иметь следующие значения: кислый  $\text{pH} < 7$ , нейтральный  $\text{pH} = 7$ , щёлочной  $\text{pH} > 7$ .

Растворы способные сохранять практически постоянные значения pH при разбавлении или добавлении небольших количеств сильной кислоты или сильного основания, называются буферными смесями. Буферные смеси обычно состоят из слабой кислоты и её соли (например, ацетатная буферная смесь  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ ) или слабого основания и его соли (аммонийно – буферная смесь  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ).

$\text{pH} = \text{pK} - \lg ( [\text{кислоты}] / [\text{соли}] )$  для буферной смеси слабой кислоты, где  $\text{pK} = -\lg K_{\text{к}}$  (силовой показатель);  $K_{\text{к}}$  – константа диссоциации кислоты (константа кислотности).

#### Примеры решения задач по теме

Задача 1. Вычислить pH раствора, в котором концентрация ионов водорода равна  $4 \cdot 10^{-10}$  моль/л.

Дано:

$$[\text{H}^+] = 4 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

Найти: pH -?

Решение:

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

$$\text{pH} = -\lg (4 \cdot 10^{-10}) = 10 - \lg 4 = 10 - 0,6 = 9,4$$

Ответ: 9,4

Задача 2. Вычислить  $[\text{OH}^-]$ , pH которого 2,7.

Дано:

$$\text{pH} = 2,7$$

Найти:

$$[\text{OH}^-], \text{ моль/л} -?$$

Решение:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 2,7; \quad \lg [\text{H}^+] = -2,7 \quad \text{Отсюда } [\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Находим } [\text{OH}^-] = K_{\text{в}} / [\text{H}^+] = 10^{-14} / 2 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-12} (\text{моль/л})$$

Ответ:  $5 \cdot 10^{-12}$  моль/л

Задача 3. Вычислить pH 0,02M раствора HCl.

Дано:

$$C_{\text{HCl}} = 0,02\text{M}$$

Найти: pH -?

Решение:

Для определения pH раствора сильной кислоты или сильно-го основания необходимо использовать не концентрации, а активность ионов водорода  $a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] \cdot f^+$ .

Находим ионную силу раствора

$$I_c = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,02$$

$$\text{Коэффициент активности при этой ионной силе равен } 0,91, \quad \text{тогда } a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] \cdot f^+ = 0,02 \cdot 0,91 = 0,0182$$

$$\text{Отсюда } \text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg 0,0182 = -(-1,7389) = 1,74$$

Ответ: 1,74

**Задача 4.** Вычислить изменение рН аммонийного буферного раствора, содержащего в 1 литре по 0,1 моля  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , после добавления к нему 0,01 моля  $\text{HCl}$  константа диссоциации (основности)  $\text{NH}_4\text{OH}$  равна  $1,8 \cdot 10^{-5}$

Дано:

$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,1$  моль/л  
 $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,1$  моль/л  
 $[\text{HCl}] = 0,01$  моль/л

Найти: рН -?

Решение:

Вычисляем начальное значение рН буферного раствора

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_o + \lg \left( \frac{[\text{основания}]}{[\text{соли}]} \right) = 14 - 4,74 + \lg (0,1 / 0,1) = 9,26$$

При добавлении 0,01 моля  $\text{HCl}$  в результате реакции нейтрализации слабого основания его концентрация станет равной  $0,1 - 0,01 = 0,09$  моля. Одновременно концентрация соли увеличится на 0,01 моля и станет равной  $0,1 + 0,01 = 0,11$  моля. Тогда

$$\text{pH} = 14 - 4,74 + \lg (0,09 / 0,11) = 9,26 - 0,09 = 9,17$$

Таким образом, изменение величины рН составило  $9,26 - 9,17 = 0,09$ , т.е. практически не изменилось.

Ответ: 0,09

### Контрольные задания

301. Вычислить концентрацию  $[\text{H}^+]$  – ионов, если концентрация  $[\text{OH}^-]$  ионов равна  $4 \cdot 10^{-10}$  моль/л. Ответ:  $2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л.
302. Вычислить рН раствора, в котором концентрация  $[\text{H}^+]$  – ионов равна  $10^{-5}$  моль/л. Ответ: 5.
303. Вычислить рН раствора, в котором концентрация  $[\text{H}^+]$  – ионов равна  $6,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Ответ: 8,81.
304. Вычислить рН и рОН 0,001 М раствора  $\text{HCl}$ , приняв  $\alpha = 1$ . Ответ: 3; 11.
305. Вычислить концентрацию ионов водорода в растворе, если рН равна 4,8. Ответ:  $1,6 \cdot 10^{-5}$  моль/л.
306. Вычислить концентрацию  $[\text{OH}^-]$  – иона в растворе, рН которого 5,1. Ответ:  $1,26 \cdot 10^{-9}$  моль/л.
307. Вычислить рН 0,1 н раствора  $\text{HCl}$ , если  $\alpha = 90\%$ . Ответ: 1,05.
308. Вычислить рН и рОН 1 М раствора  $\text{NaOH}$ , если  $\alpha = 72,6\%$ . Ответ: 13,86.
309. Вычислить рН 0,15 н раствора  $\text{HNO}_2$ , если  $K_K = 4 \cdot 10^{-4}$ . Ответ: 2,11.
310. Вычислить рН ацетатного буферного раствора, содержащего в 1 л 0,25 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0,12 М  $\text{CH}_3\text{COONa}$  после добавления к нему 0,02 моля  $\text{KOH}$  ( $K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ). Ответ: 4,52.
311. Рассчитать рН аммонийного буферного раствора, содержащего 0,3 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 0,15 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . ( $K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ). Ответ: 9,56.
312. Вычислить рН ацетатной буферной смеси, содержащей в 1 л 0,15 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0,2 М  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ( $K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ). Ответ: 4,62.
313. Вычислить рН формиатного буферного раствора, в 1 л которого содержится по 0,1 М  $\text{HCOOH}$  ( $K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ). Ответ: 3,74.
314. Вычислить каким объёмом воды следует разбавить 1 л 0,6 %-го раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  для получения раствора с рН, равным 3,0 ( $K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ). Ответ: 0,8 л.
315. Вычислить молярную концентрацию раствора муравьиной кислоты, если рН равен 3, а  $K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ . Ответ:  $K_{\text{дис}} = 4,8 \cdot 10^{-3}$ .
316. Вычислить рН 0,01 %-го раствора  $\text{HCl}$ , плотность которого равна единице ( $\alpha$  принять равной 1). Ответ: 2,57.
317. Вычислить с учётом кажущейся степени диссоциации рН раствора, если к 3 л воды прибавили 2 мл 96% -й серной кислоты, плотность которой  $1,84 \text{ г/см}^3$ . Ответ: 1,67.
318. Вычислить рН 0,4 %-го раствора  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,02$ ), учитывая кажущуюся степень диссоциации. Ответ: 1,07.

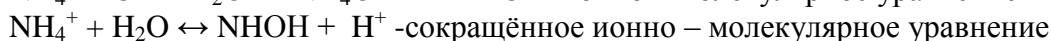
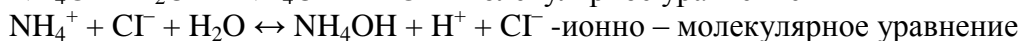
319. Вычислить нормальность раствора муравьиной кислоты, pH которого 2,2 ( $K_{дис} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ).  
 Ответ: 0,22.
320. Вычислить нормальность раствора HCl ( $\alpha = 1$ ), имеющего pH равную 1,6. Ответ: 0,025 н.

### 1.8.5. Гидролиз солей.

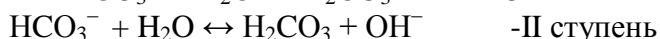
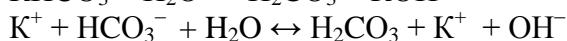
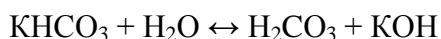
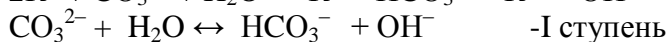
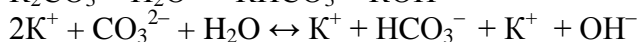
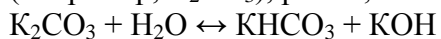
Гидролиз соли – это химическое обменное взаимодействие ионов растворённой соли с водой, приводящее к образованию слабых электролитов и сопровождающееся изменением pH среды.

Выделяется три основных типа гидролиза:

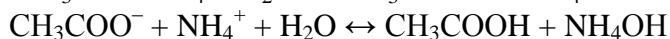
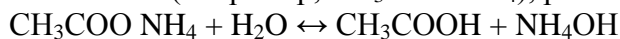
а) по катиону, если соль образована слабым основанием и сильной кислотой (например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), pH раствора становится  $<7$ ;



б) по аниону, если соль образована слабой кислотой и сильным основанием (например,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ),  $\text{pH} >7$ ;

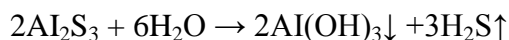


в) по катиону и по аниону, если соль образована слабой кислотой и слабым основанием (например,  $\text{CH}_3\text{COO NH}_4$ ),  $\text{pH} \approx 7$ .



Соль слабого основания и слабой кислоты не подвергается гидролизу, если она не растворяется в воде (например,  $\text{FeS}$  –см. по таблице растворимости).

Если кислота и основание, образующие соль не только слабые электролиты, но и малорастворимы или неустойчивы и разлагаются водой с образованием летучих продуктов, то гидролиз соли часто протекает необратимо, т.е. сопровождается полным разложением соли.



Гидролизу не подвергаются соли образованные сильным основанием и сильной кислотой.

Если соль образована многозарядными ионами или многозарядными катионами, то гидролиз протекает ступенчато. Число ступеней равно  $n - 1$ , где  $n$  – многозарядный ион. Если гидролиз таких солей идёт по катиону, то на I ступени образуется основная соль, а если по аниону – кислая соль. На каждой ступени в реакцию вступает только одна молекула воды.

Константа гидролиза ( $K_{\Gamma}$ ) и степень гидролиза ( $h$ ) связаны с ионным произведением воды и концентрацией гидролизующейся соли. Зависимость от концентрации выражается в том, что с разбавлением раствора степень гидролиза увеличивается.

Константа гидролиза характеризует способность данной соли подвергаться гидролизу. Чем больше  $K_{\Gamma}$ , тем в большей степени (при одинаковых температуре и концентрации соли) протекает гидролиз.

При гидролизе по катиону

$$K_{\Gamma} = \frac{K_B}{K_O}; \quad h = \sqrt{\frac{K_B}{C \cdot K_O}}; \quad [\text{H}^+] = h \cdot C_{\text{соли}}; \quad \text{pH} = -\lg \sqrt{K_{\Gamma} \cdot C_{\text{соли}}}$$

Чем слабее основание, тем в большей степени подвергаются гидролизу образованные им соли.

При гидролизе по аниону

$$K_{\Gamma} = \frac{K_B}{K_K}; \quad h = \sqrt{\frac{K_B}{C \cdot K_K}}; \quad [OH^-] = h \cdot C_{\text{соли}}; \quad pH = 14 - \lg \sqrt{K_{\Gamma} \cdot C_{\text{соли}}}$$

Чем слабее кислота, тем в большей степени подвергаются гидролизу её соли.

При гидролизе по катиону и аниону

$$K_{\Gamma} = \frac{K_B}{K_K \cdot K_O}; \quad h = \sqrt{\frac{K_B}{K_K \cdot K_O}}; \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_B \cdot K_K}{K_O}}; \quad pH = -\lg \sqrt{\frac{K_B \cdot K_K}{K_O}}$$

Влияние температуры на гидролиз соли вытекает из принципа Ле Шателье, так как все реакции нейтрализации протекают с выделением теплоты, а гидролиз с поглощением кислоты, то с повышением температуры гидролиз соли усиливается. Поскольку гидролиз в большинстве случаев обратим, то гидролитическое равновесие можно сместить согласно принципа Ле Шателье путём добавления в раствор кислоты или щёлочи.

### Примеры решения задач по теме

Задача 1. Вычислить константу гидролиза  $NH_4Cl$ , если  $K_{NH_4OH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

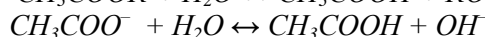
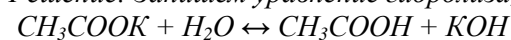
Решение: Гидролиз  $NH_4Cl$  идёт по катиону, так как соль образована слабым основанием и сильной кислотой. Тогда

$$K_{\Gamma} = \frac{K_B}{K_O} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

Ответ:  $5,56 \cdot 10^{-10}$ .

Задача 2. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,02M раствора  $CH_3COOK$ , если  $K_{CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Решение: Запишем уравнение гидролиза, который будет идти по аниону



$$K_{\Gamma} = \frac{K_B}{K_K} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_B}{C \cdot K_K}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{0,02 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}} = 1,67 \cdot 10^{-4};$$

$$[OH^-] = h \cdot C_{\text{соли}} = 1,67 \cdot 10^{-4} \cdot 0,02 = 3,34 \cdot 10^{-6};$$

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 3,34 \cdot 10^{-6} = 6 - \lg 3,34 = 6 - 0,52 = 5,48$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 5,48 = 8,52$$

Для более точных расчётов следует использовать не  $[OH^-]$ , а  $a_{OH^-}$

Ответ:  $5,56 \cdot 10^{-10}$ ;  $1,67 \cdot 10^{-4}$ ; 8,52

## Контрольные задания

Написать уравнения реакций гидролиза в сокращённом ионном виде и указать, как в результате гидролиза изменилась реакция среды pH в растворах следующих солей:

321. а)  $K_2CO_3$ , б)  $NaNO_2$ , в)  $HCOONH_4$ .
322. Вычислить константу гидролиза ацетат натрия. Ответ:  $K_{дис} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ .
323. а)  $NaClO$ , б)  $(NH_4)_2SO_4$ , в)  $CH_3COOK$ .
324. Вычислить константу гидролиза формиата калия. Ответ:  $K_{дис} = 5,6 \cdot 10^{-11}$ .
325. а)  $CuCl_2$ , б)  $Ca(CH_3COO)_2$ , в)  $Pb(NO_3)_2$ .
326. Вычислить степень гидролиза и pH KCN в 0,1 н растворе. Ответ: 1,18%; 11,07.
327. а)  $FeCl_3$ , б)  $(NH_4)_2CO_3$ , в)  $Na_3PO_4$ .
328. Вычислить  $K_f$ ,  $h$  и pH в 0,2 М растворе  $Na_2CO_3$  по первой ступени. Ответ:  $K_{дис} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ; 3%.
329. а)  $NaHS$ , б)  $(NH_4)_2S$ , в)  $KCN$ .
330. Вычислить  $K_f$ ,  $h$  и pH в 0,1 М растворе  $Na_3PO_4$  по первой ступени. Ответ: 0,045; 0,67; 12,83.
331. а)  $Na_3AsO_4$ , б)  $CoSO_4$ , в)  $AlCl_3$ .
332. Вычислить степень гидролиза и pH в 0,1 М растворе  $NaHS$ . Ответ: 0,13%; 10,12.
333. а)  $KH_2PO_4$ , б)  $Rb_2S$ , в)  $KNO_2$ .
334. Вычислить степень гидролиза и pH в 0,06 М растворе  $Pb(NO_3)_2$  по первой ступени.
335. а)  $NaHSO_3$ , б)  $MnCl_2$ , в)  $(NH_4)_2CO_3$ .
336. Вычислить pH 1 М раствора  $ZnSO_4$ , гидролизующегося по первой ступени.
337. а)  $ZnCl_2$ , б)  $Na_2HPO_4$ , в)  $Ca(HS)_2$ .
338. Вычислить pH 0,01 М раствора  $NaHCO_3$ .
339. а)  $CuSO_4$ , б)  $Fe_2(SO_4)_3$ , в)  $KHCO_3$ .
340. Вычислить степень гидролиза в растворе  $NH_4CN$ .

### 1.8.6. Произведение растворимости

В природе абсолютно нерастворимых веществ нет, поэтому хотя бы ничтожная часть малорастворимого вещества всё же переходит в раствор в виде ионов. Со временем в растворе устанавливается подвижное равновесие между твёрдой фазой (осадком) и ионами в растворе.

Гетерогенное равновесие

осадок  $\leftrightarrow$  насыщенный раствор

подчиняется правилу произведения растворимости: в насыщенном растворе труднорастворимого электролита произведение концентраций (активностей ионов), возведённых в степень стехиометрических коэффициентов, есть величина постоянная при данной температуре.

В общем виде малорастворимый электролит диссоциирует по уравнению:



Тогда произведение растворимости будет иметь вид:

$PP_{K_n A_m} = [K^+]^n \cdot [A^-]^m$ , так как в разбавленных растворах, какими являются растворы трудно растворимых электролитов,  $f = 1$ , т.е.  $a = C$ .

Отсюда вытекают два следствия:

1. Условие растворения осадка: произведение концентрации ионов, возведённых в степень стехиометрических коэффициентов, должно быть меньше величины произведения растворимости

$$[K^+]^n \cdot [A^-]^m < PP_{K_n A_m}$$

2. Условие осаждения осадка: произведение концентрации ионов, возведённых в степень стехиометрических коэффициентов должно быть больше величины произведения растворимости:

$$[K^+]^n \cdot [A^-]^m > PP_{K_n A_m}$$



347. Растворимость  $PbJ_2$  при  $18^{\circ}C$  составляет  $1,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Вычислить произведение растворимости  $PbJ_2$ . Ответ:  $8,7 \cdot 10^{-9}$ .
348. Растворимость  $BaCO_3$  равна  $8,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Вычислить концентрации ионов  $[Ba^{2+}]$  и  $[CO_3^{2-}]$  (моль/л), а также  $PP_{BaCO_3}$ . Ответ:  $8,0 \cdot 10^{-9}$ .
349. Вычислить произведение растворимости  $AgCl_2$ , если растворимость его в воде при  $25^{\circ}C$  составляет  $0,0018$  г/л. Ответ:  $1,6 \cdot 10^{-10}$ .
350. Произведение растворимости  $PbCl_2$  равно  $1,7 \cdot 10^{-5}$ . Чему равна концентрация ионов  $[Pb^{2+}]$  в насыщенном растворе  $PbCl_2$ ? Ответ:  $1,6 \cdot 10^{-2}$ .
351. Произведение растворимости  $AgCl$  равно  $1,6 \cdot 10^{-10}$ . Вычислить концентрацию насыщенного раствора  $AgCl$  в моль/л и г/л. Ответ:  $1,26 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $1,8 \cdot 10^{-3}$  г/л.
352. Сколько воды потребуется для растворения при комнатной температуре  $1$  г  $CaC_2O_4$ , если  $PP_{CaC_2O_4} = 2,6 \cdot 10^{-9}$ ? Ответ:  $154$  л.
353. Произведение растворимости  $CuS$  равно  $4 \cdot 10^{-38}$ . Сколько литров воды понадобилось бы для растворения  $1$  г сульфида меди? Ответ:  $5 \cdot 10^{16}$  л.
354. Произведение растворимости  $PbSO_4$  равно  $2,3 \cdot 10^{-8}$ . Сколько литров воды потребуется для растворения  $1$  г  $PbSO_4$ . Ответ:  $22$  л.
355. Сколько граммов  $CaCO_3$  может раствориться в  $1$  л воды при  $18^{\circ}C$ , если  $PP_{CaCO_3}$  при той же температуре равно  $4,8 \cdot 10^{-9}$ . Ответ:  $6,9 \cdot 10^{-3}$  г.
356. Произведение растворимости  $CaSO_4$  равно  $6 \cdot 10^{-5}$ . Выпадает ли осадок  $CaSO_4$ , если смешать равные объёмы  $0,2$  н растворов  $CaCl_2$  и  $Na_2SO_4$ .
357. Произведение растворимости  $CaCO_3$  равно  $4,8 \cdot 10^{-9}$ . Выпадает ли осадок, если смешать равные объёмы  $0,001$  М растворов  $CaCl_2$  и  $NaCO_3$ ?
358. Произведение растворимости  $AgCl$  равно  $1,6 \cdot 10^{-10}$ . Выпадает ли осадок, если смешать  $20$  мл  $0,001$  н раствора  $KCl$  с  $6$  мл  $0,001$  н раствора  $AgNO_3$ ?
359. Произведение растворимости  $Ag_2Cr_2O_7$  равно  $2 \cdot 10^{-7}$ . Выпадает ли осадок при смешении равных объёмов  $0,01$  н растворов  $AgNO_3$  и  $K_2Cr_2O_7$ ?
360.  $PP_{PbJ_2}$  равно  $8,7 \cdot 10^{-9}$ . Выпадает ли осадок, если смешать равные объёмы растворов, содержащих  $3$  г/л  $Pb(NO_3)_2$  и  $1$  г/л  $KJ$ ?

### 1.8.7. Жесткость воды и методы её устранения

В природе чистая вода не встречается: она всегда содержит примеси каких – либо веществ. Взаимодействуя с солями, содержащимися в земной коре, вода приобретает определённую жёсткость.

Жёсткость воды – совокупность свойств, обусловленных содержанием в ней катионов кальция  $Ca^{2+}$  и катионов магния  $Mg^{2+}$ .

Катионы кальция  $Ca^{2+}$  обуславливают кальциевую жёсткость, а катионы магния  $Mg^{2+}$  – магниевую жёсткость воды.

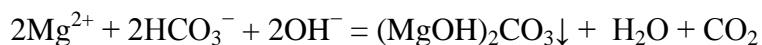
Общая жёсткость складывается из кальциевой и магниевой, т.е. из суммарной концентрации в воде этих катионов.

Различают карбонатную (временную) и некарбонатную (постоянную) жёсткость.

Карбонатная жёсткость вызвана присутствием гидрокарбонатов кальция и магния. При кипячении гидрокарбонаты разрушаются, а образующиеся малорастворимые карбонаты выпадают в осадок, и общая жёсткость воды уменьшается на значение карбонатной жёсткости. При кипячении катионы кальция  $Ca^{2+}$  осаждаются в виде карбоната кальция:



Катионы магния  $Mg^{2+}$  осаждаются в виде основного карбоната или в виде гидроксида магния (при  $pH > 10,3$ ):



(гидроксид –ионы  $OH^-$  образуются за счёт взаимодействия ионов  $HCO_3^-$  с водой:  $HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-$ ).

Некарбонатная жёсткость определяется содержанием в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот, главным образом сульфатов и хлоридов. При кипячении эти соли не удаляются.

Жёсткость воды выражается суммой миллиэквивалентов (мэкв) катионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды (моль/л). Один миллимоль жёсткости отвечает содержанию 20,04 мг/л катионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$  или 12,16 мг/л катионов магния  $\text{Mg}^{2+}$ , то согласно определению, общую жёсткость воды  $\mathcal{J}$  (в ммоль/л) можно вычислить по формуле:  $\mathcal{J} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16}$ , где  $[\text{Ca}^{2+}]$  и  $[\text{Mg}^{2+}]$  – концентрация соответствующих ионов в мг/л.

Для расчётов можно также применять формулу  $\mathcal{J} = \frac{m}{M_{\text{Э}} \cdot V}$ , ммоль/л, где  $m$  – масса вещества, обуславливающего жёсткость воды или применяемого для её устранения, в мг;  $M_{\text{Э}}$  – молярная масса эквивалента этого вещества в г/моль;  $V$  – объём воды в л.

Для умягчения воды используются различные химические методы: известково – содовый способ, катионитный способ и др.

### Примеры решения задач по теме

Задача 1. Вычислить жёсткость воды, зная, что в 500 л её содержится 202,5 г  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

Дано:

$$\underline{m \text{ Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 202,5 \text{ г}}$$

$$V = 500 \text{ л}$$

Найти:  $\mathcal{J}$ , ммоль/л -?

Решение:

$$\mathcal{J} = \frac{m}{M_{\text{Э}} \cdot V}$$

$$m = 202,5 = 202500 \text{ мг}$$

$$M_{\text{Э}} = 81 \text{ г/моль}$$

$$\mathcal{J} = \frac{m}{M_{\text{Э}} \cdot V} = \frac{202500}{81 \cdot 500} = 5 \text{ ммоль / л}$$

Ответ: 5 ммоль/л

Задача 2. Сколько граммов  $\text{CaSO}_4$  содержится в  $1\text{ м}^3$  воды, если жёсткость, обусловленная присутствием этой соли, равна 4 ммоль?

Дано:

$$V = 1\text{ м}^3 = 1000 \text{ л}$$

$$\underline{\mathcal{J} = 4 \text{ ммоль}}$$

Найти:  $m \text{ CaSO}_4, \text{ г} - ?$

Решение:

$$\mathcal{J} = \frac{m}{M_{\text{Э}} \cdot V}, \text{ отсюда}$$

$$m = \mathcal{J} \cdot M_{\text{Э}} \cdot V$$

$$M_{\text{Э}} = M : 2 = 136,14 : 2 = 68,07 \text{ г/моль}$$

$$m \text{ CaSO}_4 = 4 \cdot 68,07 \cdot 1000 = 272\ 280 \text{ мг} = 272,28 \text{ г}$$

Ответ: 272,28 г

Задача 3. Вычислить карбонатную жёсткость воды, зная, что на титрование  $100 \text{ см}^3$  этой воды, содержащей гидрокарбонат кальция, потребовалось  $6,25 \text{ см}^3$   $0,08 \text{ н}$  раствора  $\text{HCl}$ .

Дано:

$$V \text{ H}_2\text{O} = 100 \text{ см}^3$$

$$V \text{ HCl} = 6,25 \text{ см}^3$$

$$N \text{ HCl} = 0,08 \text{ н}$$

Найти:

$\mathcal{J}$  ммоль/см<sup>3</sup> -?

Решение:

При определении карбонатной жёсткости путём титрования можно использовать формулу

$$\mathcal{J} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,08 \cdot 6,25}{100} = 0,005 \cdot 1000 = 5 \text{ ммоль / см}^3$$

Ответ: 5 ммоль/см<sup>3</sup>

## Контрольные задания

361. Какую массу  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  надо прибавить к 500 л воды, чтобы устранить её карбонатную жёсткость, равную 5 ммоль/л? Ответ: 136,6 г
362. Вычислить карбонатную жёсткость воды, зная, что для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 200 см<sup>3</sup> воды, требуется 15 см<sup>3</sup> 0,08 н раствора  $\text{HCl}$ . Ответ: 6 ммоль/л
363. Какую массу гидроксида кальция надо прибавить к 275 л воды, чтобы устранить её карбонатную жёсткость, равную 5,5 ммоль/л? Ответ: 55,96 г.
364. Чему равна карбонатная жёсткость воды, если в 1 л её содержится 0,292 г гидрокарбоната магния и 0,2025 г гидрокарбоната кальция? Ответ: 6,5 ммоль/л
365. К 100 л жёсткой воды прибавили 12,95 г гидроксида кальция. На сколько понизилась карбонатная жёсткость? Ответ: на 3,5 ммоль/л
366. Какую массу карбоната натрия надо прибавить к 0,1 м<sup>3</sup> воды, чтобы устранить жёсткость, равную 4 ммоль/л? Ответ: 21,2 г.
367. Какую массу  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  надо прибавить к 2,5 л воды, чтобы устранить её жёсткость, равную 4,43 ммоль/л? Ответ: 0,406 г.
368. Вода, содержащая только гидрокарбонат кальция, имеет жёсткость 9 ммоль/л. Какая масса гидрокарбоната кальция содержится в 500 л воды? Ответ: 364,5 г.
369. Какая масса  $\text{CaSO}_4$  содержится в 200 л воды, если жёсткость, обуславливаемая этой солью, равна 8 ммоль/л? Ответ: 108,9 г.
370. Чему равна жёсткость воды, если для её устранения к 50 л воды потребовалось прибавить 21,2 г карбоната натрия? Ответ: 8 ммоль/л
371. К 1 м<sup>3</sup> жёсткой воды прибавили 132,5 г карбоната натрия. На сколько понизилась жёсткость? Ответ: на 2,5 ммоль/л.
372. В 1 м<sup>3</sup> воды содержится 140 г сульфата магния. Вычислить жёсткость этой воды. Ответ: 2,33 ммоль/л
373. Вода, содержащая только сульфат магния, имеет жёсткость 7 ммоль/л. Какая масса сульфата магния содержится в 300 л этой воды? Ответ: 126,3 г.
374. В 1 л воды содержится 36,47 мг ионов магния и 50,1 мг ионов кальция. Чему равна жёсткость этой воды? Ответ: 5,5 ммоль/л
375. В 220 л воды содержится 11 г сульфата магния. Чему равна жёсткость этой воды? Ответ: 0,83 ммоль/л
376. Вычислить жёсткость воды, зная, что в 600 л её содержится 65,7 г гидрокарбонат магния и 61,2 г сульфата кальция. Ответ: 3 ммоль/л
377. Чему равна жёсткость воды, в 100 л которой содержится 14,632 г гидрокарбонат магния? Ответ: 2 ммоль/л
378. Какую массу карбоната натрия надо прибавить к 400 л воды, чтобы устранить жёсткость, равную 3 ммоль/л? Ответ: 63,6 г.
379. Жёсткость воды, в которой растворён только гидрокарбонат кальция, равна 4 ммоль/л. Какой объём 0,1 н раствора  $\text{HCl}$  потребуется для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 75 см<sup>3</sup> этой воды? Ответ: 3 см<sup>3</sup>
380. На титрование 100 мл воды, содержащей гидрокарбонат кальция потребовалось 9,25 мл раствора соляной кислоты, с молярной концентрацией эквивалентов 0,02 моль/л. Вычислить карбонатную жёсткость анализируемой воды. Ответ: 1,95 ммоль/л.

## Вопросы для самоконтроля

1. Почему растворы кислот, оснований и солей не подчиняются законам идеальных растворов? Что такое изотонический коэффициент?
2. Что называется электролитом? Чем отличаются сильные электролиты от слабых?
3. В чём заключается механизм электролитической диссоциации? Одинаков ли он для соединений с ионным и ковалентным полярным типом химической связи?
4. Что называется степенью диссоциации электролита? От чего она зависит? Как она связана с константой диссоциации?
5. Что такое константа кислотности и константа основности?
6. Дать понятие «активность», «коэффициент активности» и «ионная сила» раствора.

7. Что такое ионное произведение воды? Что такое рН?
8. Какие растворы называются буферными? Как вычислить рН буферного раствора?
9. Что называется реакцией гидролиза? Какие типы гидролиза существуют? Каковы математические выражения константы гидролиза и степени гидролиза?
10. Что называется произведением растворимости? Какие условия выпадения и растворения осадка малорастворимого электролита?
11. Какие виды жёсткости воды существуют? Как рассчитать жёсткость воды?

## Тема 1.9. Окислительно – восстановительные реакции. Электродные потенциалы. Электролиз

### 1.9.1. Окислительно-восстановительные реакции (Редокс-реакции)

Химические реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно – восстановительными (редокс – реакциями).

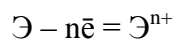
Степенью окисления называется заряд атома или иона элемента, вычисленный исходя из условного предположения, что все связи в молекуле окислителя и восстановителя являются ионными. Степень окисления элемента очень часто не совпадает с его валентностью.

При определении степени окисления атомов в соединениях можно руководствоваться следующими положениями:

1. Степень окисления элемента в простых веществах равна нулю. Например,  $H_2^0$ ;  $Cl_2^0$ ;  $O_3^0$ ;  $Cu^0$ .
2. Некоторые элементы почти во всех своих соединениях проявляют одну и ту же степень окисления. Такие элементы называются эталоном. К ним относятся:
  - а) водород, который проявляет степень окисления +1 (кроме гидридов металлов. Например,  $NaH$ ,  $CaH_2$ ).
  - б) щелочные металлы (элементы I–A подгруппы) проявляют степень окисления +1.
  - в) щелочно – земельные металлы (элементы II–A подгруппы) проявляют степень окисления +2.
  - г) алюминий проявляет степень окисления +3.
  - д) кислород во всех соединениях проявляет степень окисления –2 (кроме пероксидов –  $H_2O_2$  и фторида кислорода  $-OF_2$ ).
  - е) фтор во всех соединениях проявляет степень окисления –1.
3. Алгебраическая сумма всех зарядов на атомах, входящих в состав молекулы, равна нулю.
4. Высшая степень окисления металла и неметалла равна номеру группы (кроме  $Cu^{3+}$ ,  $Ag^{3+}$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Pd^{4+}$ ,  $Pt^{6+}$ ,  $Fe^{6+}$ ,  $Rh^{6+}$ ,  $Ir^{6+}$  и др.).
5. Низшая степень окисления (отрицательная) у неметаллов равна номеру группы элемента минус 8. (Например, у фосфора низшая степень окисления равна  $5 - 8 = -3$ ).

Окисление – это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. Степень окисления при этом повышается.

Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны называются восстановителями. Сами они во время реакции окисляются.



Типичными восстановителями являются атомы, на внешнем энергетическом уровне которых имеется от 1 до 3 электронов. К этой группе восстановителей относятся атомы свободных металлов, а из неметаллов водород, углерод, бор и др.

Сильными восстановителями могут быть одноатомные ионы металлов и неметаллов, в которых элементы проявляют низкую и низшую степень окисления (например,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ), а также многоатомные ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет промежуточную или низшую степень окисления ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ).

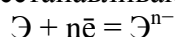
По сравнительной способности отдавать электроны восстановители располагаются в ряд:



восстановительные свойства усиливаются  $\longrightarrow$

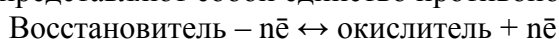
Восстановление – это процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. Степень окисления при этом понижается.

Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны называются окислителями. Во время химической реакции сами они восстанавливаются.



Типичными окислителями являются атомы элементов, на внешнем электронном уровне которых содержится 7,6,5 или 4 электрона. К ним относятся свободные неметаллы (например,  $\text{O}_2$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{J}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ ). Окислителями могут быть одноатомные катионы металлов и катион водорода, в которых элементы проявляют свою высшую степень окисления (например,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}^+$ ), а также кислородосодержащие ионы и молекулы, в которых центральный атом проявляет промежуточную и высшую степень окисления (например,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ).

Все редокс – реакции представляют собой единство противоположных процессов.



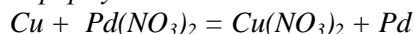
Различают несколько типов окислительно – восстановительных реакций: межмолекулярные, внутримолекулярные, диспропорционирования и компропорционирования.

Применяется два метода составления уравнений окислительно – восстановительных реакций – метод электронного баланса и метод полуреакции (ионно – электронный метод).

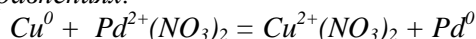
Метод электронного баланса основан на сравнении степени окисления атомов в исходных и конечных веществах, руководствуясь правилом: число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов присоединенных окислителем. Для составления уравнения надо знать формулы реагирующих веществ и продуктов реакции. Рассмотрим применение этого метода на примере.

*Пример 1: Составить уравнение реакции меди с раствором нитрата палладия (II) и расставить коэффициенты.*

*Решение: Запишем формулы исходных и конечных веществ реакции*



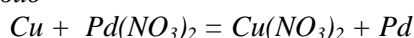
*Вычисляем, как изменяют степень окисления восстановитель и окислитель и отражаем это в электронных уравнениях:*



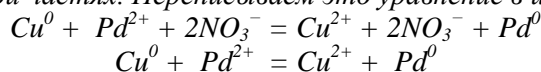
*Процесс окисления*  $\text{Cu}^0 - 2\bar{e} = \text{Cu}^{2+}$  1 восстановитель

*Процесс восстановления*  $\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pd}^0$  1 окислитель

*Из электронных уравнений видно, что при восстановителе и окислителе коэффициенты равны 1. Окончательное уравнение имеет вид*



*Расставлять коэффициенты в молекулярном уравнении удобно, начиная с правой части. Чтобы проверить правильность составленного уравнения, подсчитываем число атомов каждого элемента в его правой и левой частях. Переписываем это уравнение в ионной форме:*



Метод полуреакции основан на составлении ионных уравнений для процесса окисления и процесса восстановления с последующим суммированием их в общее уравнение. Сильные электролиты при этом записываются в виде ионов, а слабые электролиты, осадки и газы – в виде молекул. Нужно также учитывать, что, если продукт реакции содержит меньше кислорода чем исходное вещество, то в кислой среде избыточный кислород связывается с ионами водорода с образованием молекул воды. В нейтральной и щелочной средах избыточный кислород взаимодействует с водой, образуя удвоенное число гидроксогрупп.

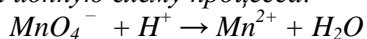
Уравнение составляется в три стадии:

- 1) составляется ионная схема процесса;
- 2) уравнивается число атомов в обеих частях схемы;
- 3) уравнивается сумма зарядов;
- 4) суммируются полуреакция восстановления и полуреакция окисления.

*Пример 2: Составить электронно – ионное уравнение восстановления перманганат – ионов  $MnO_4^-$  в ионы  $Mn^{2+}$  в кислой среде.*

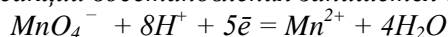
*Решение:*

*1) составляем ионную схему процесса:*

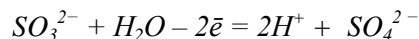


*2) уравниваем число атомов: так как от иона  $MnO_4^-$  отнимаются 4 атома кислорода, то требуется 8 ионов  $H^+$ , связывающих кислород в воду, следовательно,  $MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$*

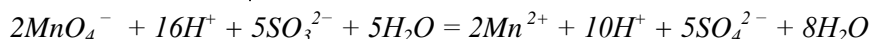
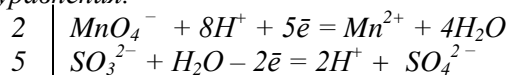
*3) уравниваем число зарядов: в правой части уравнения число зарядов  $2+$ , в левой  $(-1) + 8 = 7+$ , следовательно, в левую часть надо добавить 5 электронов, идущих на восстановление  $Mn^{7+}$ . Окончательное уравнение полуреакции восстановления запишется следующим образом:*



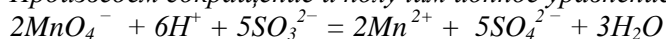
*Эти пять электронов должен передать восстановитель. Предположим, что восстановителем является сульфид натрия  $Na_2SO_3$ , который окисляется до  $Na_2SO_4$ . Запишем полуреакцию окисления:*



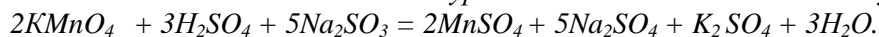
*4) Суммируем уравнения:*



*Произведём сокращение и получим ионное уравнение*



*Легко убедиться, что число атомов и алгебраическая сумма зарядов в обеих частях уравнения совпадают. На основании ионного уравнения можно записать молекулярное:*



Метод полуреакции имеет несомненные преимущества по сравнению с методом электронного баланса: во – первых, в нём применяются реально существующие ионы и учитывается характер среды, во – вторых, не обязательно знать, какие вещества образуются в результате реакции, они появляются в уравнении реакции при его выводе.

Редокс – реакции могут протекать в различных средах: в кислой (избыток  $H^+$  - ионов), в нейтральной ( $H_2O$ ) и щелочной (избыток  $OH^-$ -ионов). В зависимости от среды может изменяться характер протекания реакции между одними и теми же веществами. Среда влияет на изменение степеней окисления атомов. Обычно для создания в растворе кислой среды используют серную кислоту. Азотную и соляную кислоту применяют редко, так как азотная сама является окислителем, а соляная способна окисляться. Для создания щелочной среды применяют растворы гидроксидов калия или натрия.

## 1.9.2. Электродные потенциалы

Для установления критерия возможности протекания любой ОВР используются особые характеристики – электродные потенциалы (E, вольт). Абсолютные значения

электродных потенциалов измерить не удастся. Электродные потенциалы зависят от ряда факторов (природы металла, концентрации, температуры и др.). Поэтому обычно определяют относительные электродные потенциалы в определённых условиях – так называемые стандартные электронные потенциалы ( $E^0$ ).

Стандартным электродным потенциалом металла называют его электродный потенциал, возникающий при погружении металла в раствор собственного иона с концентрацией (или активностью), равной 1 моль/л, и измеренной по сравнению со стандартным водородным электродом, потенциал которого при 25<sup>0</sup>С условно принимается равным нулю ( $E^0 = 0$ ;  $\Delta G^0 = 0$ ).

Располагая металлы в ряд по мере возрастания их стандартных электродных потенциалов ( $E^0$ ), получаем ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений), см. табл. 1 приложения 1.

Известно, что энергия, освобождающаяся при ОВР может быть превращена в электрическую – практически это осуществляется в гальваническом элементе (предлагается самостоятельно рассмотреть по учебной литературе простейший гальванический элемент – элемент Якоби – Даниэля).

Электрод, от которого движутся электроны, (восстановитель), называется анодом (-), а электрод, к которому они приходят, – катодом (+) (окислитель).

Металл, стандартный электродный потенциал которого меньше в гальванической паре, является анодом, на нём протекает процесс окисления. Металл с большим электродным потенциалом будет являться катодом, на котором протекает восстановительный процесс.

Электродный потенциал металла (E) зависит от концентрации его ионов в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C,$$

где  $E^0$  – стандартный электродный потенциал, вольт;

n – число электронов, принимающих участие в процессе (заряд иона)

C – концентрация иона металла в растворе (при точных вычислениях – активность), моль/л.

Для разбавленных растворов можно принять активность равной концентрации.

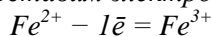
Электродвижущая сила элемента (ЭДС) представляет собой разность стандартных электродных потенциалов обеих пар

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{окисл}} - E^0_{\text{восст.}}$$

### Примеры решения задач по теме

Задача 1. Вычислить эквивалент (молярную массу эквивалента)  $FeCl_2$  при окислении до  $FeCl_3$ .

Решение:  $Fe^{2+}Cl_2 \rightarrow Fe^{3+}Cl_3$ . Составим электронное уравнение окисления:



С учётом фактора эквивалентности для окислительно – восстановительного процесса молярную массу эквивалента рассчитываем по формуле

$$M_{\text{э}} = f_{\text{экв}} \cdot M = \frac{1}{N_e} \cdot M$$

$$M_{\text{э}} = \frac{M(FeCl_2)}{1} = 126,9 \text{ г/моль}$$

Ответ: 126,9 г/моль

Задача 2. Вычислить электродный потенциал для цинка в растворе его соли с концентрацией ионов равной  $10^{-3}$  моль/л.

Решение: Подобные задачи решаются на основании уравнения Нернста.

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C,$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,85 \text{ В}$$

Ответ:  $-0,85 \text{ В}$

Задача 3. Вычислить ЭДС серебряно – кадмиевого гальванического элемента, в котором активность ионов  $Ag^+$  составляет  $0,1$  моль/л, а ионов  $Cd^{2+}$  –  $0,005$  моль/л.

Решение: Рассчитаем электродные потенциалы отдельных электродов

$$E_{Ag/Ag^+} = 0,8 + 0,059 \lg 0,1 = 0,8 - 0,059 = 0,74 \text{ В}$$

$$E_{Cd/Cd^{2+}} = -0,40 + \frac{0,059}{2} \lg 5 \cdot 10^{-3} = 0,47 \text{ В}$$

$$\text{ЭДС} = 0,74 - (-0,47) = 1,21 \text{ В}$$

Ответ:  $1,21 \text{ В}$

Задача 4. Магниевою пластинку опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал магния оказался равен  $-0,41 \text{ В}$ . Вычислить концентрацию ионов магния (моль/л).

Решение: На основании уравнения Нернста:

$$-2,41 = -2,37 + \frac{0,059}{2} \lg C$$

$$-0,04 = 0,0295 \lg C$$

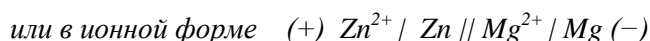
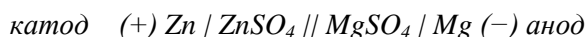
$$\lg C = \frac{-0,04}{0,0295} = -1,3559$$

$$C_{Mg^{2+}} = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Ответ:  $4,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

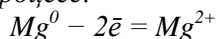
Задача 5. Составить схему гальванического элемента, в котором электродами являются магниевая и цинковая пластинки, опущенные в растворы их ионов с активной концентрацией их ионов  $1$  моль/л. Написать уравнение окислительно – восстановительной реакции, протекающей в этом гальваническом элементе.

Решение: Гальванические элементы и соответствующие им полуэлементы условно изображаются следующей схемой:

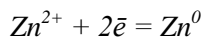


Вертикальная линейка обозначает поверхность раздела между металлом и раствором, а две линейки – границу раздела двух жидких фаз – пористую перегородку (или соединительную трубку, заполненную раствором электролита).

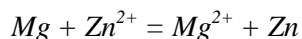
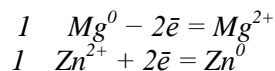
Магний имеет меньший стандартный электродный потенциал ( $-2,37 \text{ В}$ ) и является анодом, на котором протекает окислительный процесс:



Цинк имеет стандартный электродный потенциал  $-0,763 \text{ В}$  и является катодом. На нём протекает восстановительный процесс:



Уравнение окислительно – восстановительной реакции, характеризующее работу данного гальванического элемента, можно получить, сложив электронное уравнение анодного и катодного процесса.



Задача 6. В каком направлении будет протекать редокс – процесс

$Fe^{3+} + Cr^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+} + Cr^{4+}$  при следующих концентрациях, участвующих в реакции ионов:  $[Fe^{3+}] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[Cr^{4+}] = 1 \cdot 10^{-1}$  моль/л,  $[Fe^{2+}] = [Cr^{3+}] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, если  $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77$  В, а  $E^0_{Cr^{4+}/Cr^{3+}} = +1,61$  В?

Решение: Для пары  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  находим электродный потенциал по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{1 \cdot 10^{-2}}{1 \cdot 10^{-3}} = 0,77 + 0,059 = 0,83 \text{ В}$$

Для пары  $Cr^{4+} / Cr^{3+}$ :  $E_{Cr^{4+}/Cr^{3+}} = 1,61 + 0,059 \lg \frac{1 \cdot 10^{-1}}{1 \cdot 10^{-3}} = 1,61 + 0,059 \cdot 2 = 1,73 \text{ В}$

Так как электродный потенциал  $Cr^{4+} / Cr^{3+}$  больше электродного потенциала  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ , то как окислитель будет действовать пара  $Cr^{4+}/Cr^{3+}$  ( $Cr^{4+} + 1\bar{e} = Cr^{3+}$ )

а как восстановитель пара  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  ( $Fe^{2+} - 1\bar{e} = Fe^{3+}$ ). Следовательно, процесс протекает справа налево, довольно активно, так как разница между потенциалами значительна  $Fe^{3+} + Cr^{3+} \leftarrow Fe^{2+} + Cr^{4+}$ .

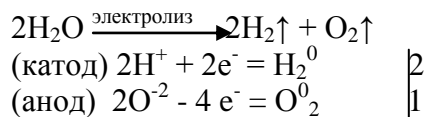
### Вопросы для самоконтроля

1. Что называется степенью окисления? Правила для степеней окисления.
2. Основные положения электронной теории окислительно – восстановительных реакций.
3. Какой процесс называется окислением и восстановлением?
4. Основные окислители и восстановители.
5. Как рассчитать молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя?
6. Методы составления окислительно – восстановительных реакций.
7. Что такое стандартный электродный потенциал?
8. Какой электрод в гальваническом элементе – восстановитель, какой – окислитель?
9. Каким условиям удовлетворяет стандартный водородный электрод?
10. Как производится ЭДС гальванического элемента?

### **Контрольные задания**

381. Используя метод полуреакции, закончить уравнение окислительно – восстановительной реакции, расставить коэффициенты, указать окислитель и восстановитель  
 $KMnO_4 + KBr + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Br_2 + \dots$
382. Составьте уравнение реакции взаимодействия цинка с концентрированной серной кислотой, учитывая максимальное восстановление последней. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении. Рассчитайте молярную массу эквивалента окислителя.
383. Рассчитать молярную массу эквивалента для  $NaNO_2$ , окисляющегося до  $NaNO_3$ .
384. Найти молярную массу эквивалента азотной кислоты и соляной кислоты в реакции получения царской водки.
385. В какую сторону будет сдвинута равновесие реакции  $2Fe^{3+} + 2J \leftrightarrow 2Fe^{2+} + J_2$ , если  $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77$  В?
386. Исходя из степени окисления хрома, йода и серы в соединениях  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KJ$ ,  $H_2SO_3$ , определите, какой из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные. Почему?
387. Потенциал серебряного электрода в растворе  $AgNO_3$  составил 95 % от значения его стандартного электродного потенциала. Чему равна концентрация ионов  $Ag^+$  (моль/л)?  
 Ответ: 0,20 моль/л.
388. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов, и вычислите ЭДС медно – кадмиевого гальванического элемента, в котором  $[Cd^{2+}] = 0,8$  моль/л, а  $[Cu^{2+}] = 0,01$  моль/л. Ответ: 0,68 В.

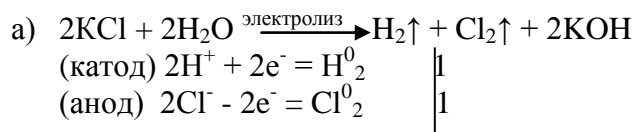




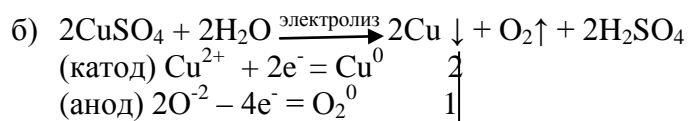
В зависимости от инертного электролита электролиз проводится в нейтральной, кислотной или щелочной среде (например, в присутствии  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{KOH}$ ).

При выборе инертного электролита необходимо учесть, что никогда не восстанавливаются на катоде в водном растворе катионы металлов, являющихся типичными восстановителями (например,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), и никогда не окисляются на аноде кислород  $\text{O}^{2-}$  анионов оксокислот с элементом в высшей степени окисления (например,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ); вместо них окисляется вода.

### *Электролиз растворов солей.*



(аноде окисляются анионы  $\text{Cl}^-$ , а не кислород  $\text{O}^{2-}$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , так как электроотрицательность хлора меньше, чем у кислорода, и следовательно, хлор отдает электроны легче, чем кислород);



(на катоде восстанавливаются катионы  $\text{Cu}^{2+}$ , а не водород  $\text{H}^+$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , так как медь стоит правее водорода в ряду напряжений, т.е. легче принимает электроны, чем  $\text{H}^+$  в воде).

Электролиз находит весьма широкое применение. Для защиты металлических изделий от коррозии на их поверхность наносится тончайший слой другого металла – хрома, серебра, золота и т.д. Электролиз также используется для получения многих металлов – щелочных, щелочно-земельных, алюминия, лантаноидов и др.

### **Примеры решения задач по теме**

Задача 1. Какая масса меди выделится на катоде при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$  в течение 1 ч. При силе тока 4А?

Решение: Согласно законам Фарадея

$$m = M_{\text{Э}} I t / 96\,500, \quad (1)$$

где  $m$  – это масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде;  $M_{\text{Э}}$  – молярная масса эквивалента вещества;  $I$  – сила тока, А;  $t$  – продолжительность электролиза, с.

Молярная масса эквивалента меди в  $\text{CuSO}_4$  равна  $63,54 : 2 = 31,77$  г/моль. Подставив в формулу (1) значения  $M_{\text{Э}} = 31,77$ ,  $I = 4\text{А}$ ,  $t = 60 \cdot 60 = 3600\text{с}$ , получим

$$m = \frac{31,77 \cdot 4 \cdot 3600}{96500} = 4,74\text{г}$$

Ответ: 4,74г

**Задача 2.** Вычислите молярную массу эквивалента металла, зная, что при электролизе раствора хлорида этого металла затрачено 3880 Кл электричества и на катоде выделяется 11,742г металла.

Решение:  $m = 11,742г$ ;  $It = Q = 3880 \text{ Кл}$  Подставляя в формулу (1) числовые значения, получаем

$$M_{\text{э}} = 11,742 \cdot 96500/3880 = 29,352/\text{моль}$$

Ответ: 29,352/моль

### Вопросы для самоконтроля

1. Какой процесс протекает при электролизе водного раствора хлорида олова (II) на оловянном аноде: а)  $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e^-$ ; б)  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$ ; в)  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$ ?
2. При электролизе водного раствора сульфата никеля (II) на аноде протекает процесс:  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$ . Из какого материала сделан анод: а) из никеля; б) из меди; в) из золота?
3. При электролизе водного раствора сульфата калия значение рН раствора в приэлектродном пространстве возросло. К какому полюсу источника тока присоединен электрод: а) к положительному; б) к отрицательному?
4. При электролизе водного раствора соли значение рН раствора в приэлектродном пространстве одного из электродов возросло. Раствор какой соли подвергся электролизу: а) KCl; б)  $\text{CuCl}_2$ ; в)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ?
5. При электролизе водного раствора NaOH на аноде выделилось 2,8 л кислорода (условия нормальные). Сколько водорода выделилось на катоде: а) 2,8 л; б) 5,6 л; в) 11,2 л; г) 22,4 л?
6. При электролизе водного раствора хлорида меди (II) масса катода увеличилась на 3,2 г. Что произошло при этом на медном аноде: а) выделилось 0,112 л  $\text{Cl}_2$ ; б) выделилось 0,56 л  $\text{O}_2$ ; в) перешло в раствор 0,1 моля  $\text{Cu}^{2+}$ ; г) перешло в раствор 0,05 моля  $\text{Cu}^{2+}$ ?

### Контрольные задания по теме

401. Электролиз раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$  проводили при силе тока 5А в течение 3 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равен объем газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде? Ответ: 5,03г; 6,266л; 3,133л.
402. При электролизе соли некоторого металла в течение 1,5 ч при силе тока 1,8 А на катоде выделилось 1,75 г этого металла. Вычислите эквивалентную массу металла. Ответ: 17,37 г/моль.
403. При электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$  на аноде выделилось 168 см<sup>3</sup> газа (н.у.). Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах, и вычислите, какая масса меди выделилась на катоде. Ответ: 0,953г.
404. Электролиз раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  проводили в течение 5 ч при силе тока 7 А. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равен объем газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде? Ответ: 11,75г; 14,62л.; 7,31л.
405. Электролиз раствора нитрата серебра проводили при силе тока 2 А в течение 4 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса серебра выделилась на катоде и каков объем газа (н.у.), выделившегося на аноде? Ответ: 32,20г; 1,67л.
406. Электролиз раствора сульфата некоторого металла проводили при силе тока 6 А в течение 45 мин, в результате чего на катоде выделилось 5,49 г металла. Вычислите эквивалентную массу металла. Ответ: 32,7 г/моль.
407. На сколько уменьшится масса серебряного анода, если электролиз раствора  $\text{AgNO}_3$  проводить при силе тока 2 А в течение 38 мин 20 с? Составьте электронное уравнение процессов, происходящих на графитовых электродах. Ответ: 5,14г.

408. Электролиз раствора сульфата цинка проводили в течение 5 ч, в результате чего выделилось 6 л кислорода (н.у.). Составьте уравнение электродных процессов и вычислите силу тока. Ответ: 5,74 А.
409. Электролиз раствора  $\text{CuSO}_4$  проводили с медным анодом в течение 4 ч при силе тока 50 А. При этом выделилось 224 г меди. Вычислите выход по току (отношение массы выделившегося вещества к теоретически возможной). Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах в случае медного и угольного анодов. Ответ: 94,48%
410. Электролиз раствора  $\text{NaI}$  проводили при силе тока 6 А в течение 2,5 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах на угольных электродах и вычислите массу вещества, выделившегося на катоде и аноде? Ответ: 0,56г; 71,0г.

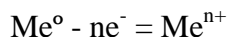
#### 1.9.4. Коррозия металлов

(Данная тема для направления 110800 «Агроинженерия»)

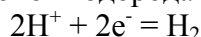
Коррозия – это самопроизвольно протекающей процесс разрушения металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.

При электрохимической коррозии на поверхности металла одновременно протекают два процесса:

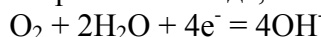
анодный – окисление металла



и катодный – восстановление ионов водорода



или молекул кислорода, растворенного в воде,



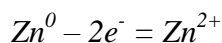
Ионы или молекулы, которые восстанавливаются на катоде, называют деполаризаторами. При атмосферной коррозии – коррозии во влажном воздухе при комнатной температуре – деполаризатором является кислород.

#### Примеры для решения задач по теме

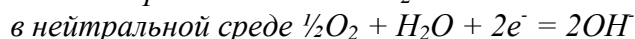
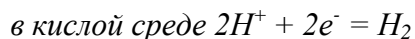
*Задача 1. Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием в нейтральном и кислом растворах. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?*

*Решение. Цинк имеет более отрицательный потенциал (-0,763 В), чем кадмий (-0,403 В), поэтому он является анодом, а кадмий катодом.*

*Анодный процесс:*



*катодный процесс:*



*Так как ионы  $\text{Zn}^{2+}$  с гидроксильной группой образуют нерастворимый гидроксид, то продуктом коррозии будет  $\text{Zn}(\text{OH})_2$*

#### Контрольные задания.

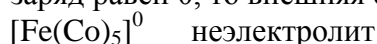
При решении контрольных заданий по данной теме см. таблицу 1 стандартных электродных потенциалов ( $\Delta E^0$ ) в приложении 1.

411. Как происходит атмосферная коррозия луженого и оцинкованного железа при нарушении покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

412. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако, если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.



Если внутренняя сфера имеет заряд равен 0, то внешняя сфера отсутствует.



Комплексные соединения могут быть кристаллическими, жидкими и газообразными.

## 2) Номенклатура комплексных соединений

В соответствии с правилами Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) наименованию комплексных соединений образуется при использовании соответствующих правил:

1. Независимо от заряда координационной сферы. Сначала называют анион, а затем катион, как у простых солей.
2. В названии координационной сферы перечисляют все ее составные части справа налево. При этом сначала называют число лигандов, затем сами лиганды и потом комплексообразователь с указанием его степени окисления в круглых скобках римскими цифрами (I).

Для обозначения числа лигандов используют:

а) греческие числительные:

2 – ди	6 – гекса
3 – три	7 – гепта
4 – тетра	8 – окто
5 – пента	

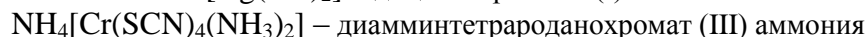
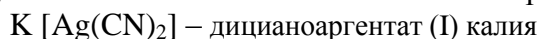
б) названия распропраненных лигандов:

F <sup>-</sup> - фторо	H <sup>+</sup> - гидридо
Cl <sup>-</sup> - хлоро	OH <sup>-</sup> - гидроксо
Br <sup>-</sup> - бромо	OH <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) – аква
I <sup>-</sup> - йодо	NH <sub>3</sub> – амино
CN <sup>-</sup> - циано	CO – карбонил
SCN – тиоцианато(родано)	O <sup>2-</sup> - оксо
NCS – изотиоцианато	S <sup>2-</sup> – тио
NO <sub>2</sub> – нитро	

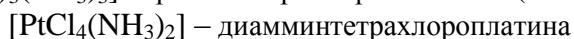
3. Если в комплексные соединения входит комплексный катион, т.е. координационная сфера имеет «+», то комплексообразователь называют по-русски в родительном падеже.



4. Если в комплексные соединения входит комплексный анион, т.е. координационная сфера имеет «-», то комплексообразователь называют по-латыни с добавлением слога – ат и указания степени окисления в скобках римскими цифрами.

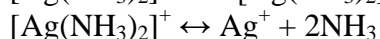


5. Название нейтральных комплексов, т.е. координационная сфера имеет «0», то комплексообразователь называют по-русски в именительном падеже.



## 3) Диссоциация комплексных соединений в растворах. Константа нестойкости. Константа устойчивости.

При растворении кристаллических комплексных соединений в воде его кристаллическая решетка разрушается, а внешняя и внутренняя среда гидратируется по механизму диссоциации сильных электролитов.



На второй ступени диссоциации идет в незначительной степени.

Применяем закон действующих масс и получаем константу нестойкости  $K_H$  (частная константа нестойкости I степени)

$$K_H = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 6,8 \cdot 10^{-8} \text{ и } K_{уст} = \frac{1}{K_H} = \frac{1}{6,8 \cdot 10^{-8}} = 1,5 \cdot 10^7$$

Константы устойчивости и нестойкости это обратные величины:

$$K_{уст} = 1/K_H$$

Константа устойчивости и константа нестойкости характеризуют прочность (устойчивость) внутренней сферы.

Чем больше константа устойчивости и меньше константа нестойкости, тем прочнее комплексный ион.

Если диссоциация комплексного иона идет ступенчато, то каждой ступени будет соответствовать своя константа нестойкости (частная константа) и константа устойчивости (частная константа), тогда общая константа нестойкости и константа устойчивости равна произведению частных констант.

$$K_H = K_{1H} \cdot K_{2H} \dots K_{iH}$$

$$K_{уст} = K_{1уст} \cdot K_{2уст} \dots K_{iуст}$$

Устойчивость комплексов слабо зависит от температуры, так как комплексообразование в растворах сопровождается уменьшением  $\Delta G$  реакции

$$-RT \ln R_{уст} = \Delta G_{компл} = \Delta H_{компл} - T \Delta S_{компл}$$

#### Правило для вычисления заряда комплексного иона:

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов его составных частей, т.е. комплексообразователя и координированных молекул или ионов.

#### Примеры решения задач по теме

Задача 1. Вычислить заряды комплексных ионов, образованных платиной (IV):

$$1) [Pt(NH_3)_4Cl_2]; 2) [Pt(NH_3)Cl_5]; 3) [Pt(NH_3)_2Cl_4];$$

Решение: 1) Степень окисления атома платины равна +4, заряды молекул  $NH_3$  равны нулю, а заряды двух хлорид-ионов равны -2; алгебраическая сумма зарядов:

$$+4 + (-2) = +2.$$

рассуждая подобным образом, найдем заряды других ионов:

$$2) +4 + (-5) = -1,$$

$$3) +4 + (-4) = 0.$$

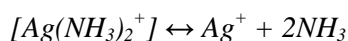
В первом случае внешняя сфера содержит отрицательно заряженные ионы, во втором – положительно заряженные ионы, а в третьем – соединение практически является неэлектролитом.

Задача 2. Вычислить концентрацию ионов  $Ag^+$  в 0,1M растворе  $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ , содержащем дополнительно 1 моль/л аммиака. Константа неустойчивости иона  $[Ag(NH_3)_2]^+$  составляет  $5,7 \cdot 10^{-8}$ .

Решение: Согласно условию задачи

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = 5,7 \cdot 10^{-8}$$

В присутствии избыточного  $NH_3$  равновесие диссоциации



настолько сильно смещено влево, что можно пренебречь той ничтожно малой концентрацией  $\text{NH}_3$ , которая получается за счет диссоциации комплекса, и принять ее равной 1 моль/л. Считая  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$  сильным электролитом и пренебрегая той долей комплексных ионов, которые подверглись диссоциации, можно приравнять концентрацию недиссоциированной части ионов к общей концентрации этих ионов, т.е. 0,1 моль/л. Отсюда

$$\frac{[\text{Ag}^+] \cdot 1^2}{0,1} = 5,7 \cdot 10^{-8}; [\text{Ag}^+] \approx 0,6 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

**Задача 3.** Из раствора комплексной соли  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  нитрат серебра осаждаёт только  $\frac{2}{3}$  содержащегося в ней хлора. В растворе соли не обнаружено ионов кобальта и свободного аммиака. Измерение электрической проводимости раствора показывает, что соль распадается на три иона. Каково координационное строение этого соединения? Написать уравнение диссоциации комплексной соли.

**Решение:** Отсутствие в растворе указанной соли ионов  $\text{Co}^{3+}$  и свободного аммиака означает, что эти компоненты входят во внутреннюю сферу комплексного соединения. Кроме того, во внутреннюю сферу входит один хлорид-ион, не осаждаемый  $\text{AgNO}_3$ . Следовательно, состав внутренней сферы соответствует формуле  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ . Во внешней сфере находятся два хлорид-иона, компенсирующие заряд внутренней сферы комплекса:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ . Диссоциация комплексной соли в растворе протекает по схеме



что согласуется с данными по электрической проводимости.

### Вопросы для самоконтроля

1. Основные положения координационной теории Вернера.
2. Что такое лиганды? Комплексообразователь? Координационное число? Внутренняя и внешняя сфера комплекса?
3. Номенклатура комплексных соединений.
4. Как происходит диссоциация комплексных электролитов?
5. Что такое константы устойчивости комплексных соединений?

### **Контрольные задания**

421. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ . Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.
422. В растворе соли  $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Cl} \cdot 4\text{NH}_3$  не обнаружены  $\text{NH}_3$ , ионы  $\text{Co}^{+2}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . Весь хлор, содержащийся в составе этой соли, образует  $\text{AgCl}$ . Измерение электрической проводимости приводит к заключению, что молекула соли распадается на два иона. Каково координационное строение соли? Какова степень окисления центрального атома и дентатность иона  $\text{CO}_3^{2-}$ ?
423. Написать формулы следующих соединений: а) диамминтетраиодоплатина; б) пентаминфосфатокобальт; в) триамминтригидроксокобальт; г) диамминтрихлоронитроплатина; д) триамминхлородинитрокобальт; е) триаквотрироданохром; ж) триамминтрихлороиридий; з) триамминсульфитоплатина.
424. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений серебра:  $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ ;  $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$ ;  $\text{AgNO}_2 \cdot \text{NaNO}_2$ . Координационное число серебра равно двум. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.
425. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$ ,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ . Как диссоциируют эти соединения в водных растворах?

426. Из сочетания частиц  $\text{Co}^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{K}^+$  можно составить семь координационных формул комплексных соединений кобальта, одна из которых  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$ . Составьте формулы других шести соединений и напишите уравнения их диссоциации в водных растворах.
427. Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователей в этих ионах?
428. Константы нестойкости комплексных ионов  $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  соответственно равны  $8 \cdot 10^{-20}$ ;  $4 \cdot 10^{-41}$ ;  $1,4 \cdot 10^{-17}$ . В каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации ионов  $\text{ST}^-$  больше?
429. При действии уксусной кислоты на раствор соли  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 4\text{NH}_3$ , в котором не обнаружено ионов кобальта и свободного аммиака, выявляется, что только один нитрит-ион разрушается с выделением оксидов азота. Измерение электрической проводимости показывает, что соль распадается на два иона. Каково строение этой соли?
430. Осмотическое давление миллимолярного раствора соли  $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$  составляет при  $0^\circ\text{C}$  11,2 кПа. На сколько ионов распадается молекула соли, если считать, что в разбавленном растворе соль диссоциирует полностью? Каково координационное строение соли, если раствор не обнаруживает реакций, характерных для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{CN}^-$ ?

## Раздел 2. Аналитическая химия

### Качественный анализ

Задача этого раздела – определение качественного состава анализируемой пробы (вещества или смеси веществ). Качественный анализ может использоваться для идентификации в исследуемом объекте атомов, простых и сложных веществ, фаз гетерогенной системы. Практически же задача качественного анализа сводится к обнаружению катионов и анионов, присутствующих в анализируемой пробе.

#### Вопросы для самоконтроля.

1. Какие химические реакции относятся к аналитическим реакциям.
2. Требования к аналитическим реакциям, их чувствительность и селективность.
3. Аналитический сигнал. Измерение.
4. Дробный и систематический анализ.
5. В чем различие между макро-, микро- и полумикроанализом.

#### Контрольные задания

431. Сероводородная (сульфидная) характеристика катионов I аналитической группы.
432. Сероводородная (сульфидная) характеристика катионов II аналитической группы.
433. Сероводородная (сульфидная) характеристика катионов III аналитической группы.
434. Сероводородная (сульфидная) характеристика катионов IV аналитической группы.
435. Сероводородная (сульфидная) характеристика катионов V аналитической группы.
436. Аммиачно-фосфатная характеристика катионов I аналитической группы.
437. Аммиачно-фосфатная характеристика катионов II аналитической группы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .
438. Аммиачно-фосфатная характеристика катионов II аналитической группы  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .
439. Аммиачно-фосфатная характеристика катионов III аналитической группы.
440. Аммиачно-фосфатная характеристика катионов IV аналитической группы.

- 441. Аммиачно-фосфатная характеристика катионов V аналитической группы.
- 442. Кислотно-основная характеристика катионов I аналитической группы.
- 443. Кислотно-основная характеристика катионов II аналитической группы.
- 444. Кислотно-основная характеристика катионов III аналитической группы.
- 445. Кислотно-основная характеристика катионов IV аналитической группы.
- 446. Кислотно-основная характеристика катионов V аналитической группы.
- 447. Кислотно-основная характеристика катионов VI аналитической группы.
- 448. Характеристика анионов I аналитической группы.
- 449. Характеристика анионов II аналитической группы.
- 450. Характеристика анионов III аналитической группы.

### Количественный анализ

Задача этого раздела – определение количественного содержания отдельных элементов в соединениях (или отдельных веществ в смесях). С помощью количественного анализа находят массовые соотношения между элементами в соединениях, определяют количество растворенного вещества в определенном объеме раствора, иногда узнают процентное содержание какого-нибудь элемента в однородной смеси веществ.

#### Вопросы для самоконтроля

1. Классификация методов количественного анализа.
2. Требования, предъявляемые к реакциям в количественном анализе.
3. В чем заключается сущность гравиметрического анализа.
4. Что является формой осаждения и какие требования к ней предъявляются.
5. В чем заключается сущность титриметрического метода анализа.
6. Кислотно-основное титрование.
7. Окислительно-восстановительное титрование.
8. Комплексометрическое титрование.
9. Осадительное титрование.
10. Методы осадительного титрования.

### Контрольные задания

- 451. Какую навеску сульфата железа  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  следует взять для определения в нем железа в виде  $Fe_2O_3$  (считая норму осадка равной 0,2 г.). Ответ: 0,7 г.
- 452. Какой объем 1 н. раствора  $BaCl_2$  потребуется для осаждения иона  $SO_4^{2-}$ , если растворено 2 г медного купороса с массовой долей примесей 5 %? Учтите избыток осадителя. Ответ: 23 мл.
- 453. Вычислите оптимальную массу исходной навески карбоната кальция  $CaCO_3$  гравиметрического определения кальция в виде  $CaO$  с относительной ошибкой определения не более  $\pm 0,2$  %. Осаждаемая форма – кристаллический осадок, поэтому для оптимальной массы гравиметрической формы можно принять  $m(CaO) = 0,5$  г. Ответ: 0,8924 г.
- 454. Рассчитайте молярную массу эквивалента серной кислоты при реакции с гидроксидом натрия, с гидроксидом бария, с гидроксидом алюминия. Ответ: 49,04; 98,08; 147Ю12 г/моль.
- 455. Какой объем раствора  $HCl$  (в мл) с молярной концентрацией 10,97 моль/л необходимо взять для получения 100 мл раствора с молярной концентрацией соляной кислоты равной 0,1 моль/л. Ответ: 0,91 мл.
- 456. Какая навеска безводного карбоната натрия (в граммах) требуется для приготовления 100 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента карбоната натрия равной 0,1

- моль/л? Определите титр раствора и титриметрический фактор перерасчета по азотной кислоте. Ответ: 0,5299 г.; 0,005299г/мл; 0,006301 г/мл.
457. Какова масса азотной кислоты, содержащаяся в 500 мл раствора, если титр его равен 0,0063 г/мл. Ответ: 3,15 г.
458. Титр раствора соляной кислоты равен 0,003592 г/мл. Вычислите его нормальную концентрацию. Ответ: 0,09858 моль/л.
459. Имеется 0,1205 н раствор серной кислоты. Определите его титр. Ответ: 0,0059 г/мл.
460. На титрование 20 мл раствора азотной кислоты затрачено 15 мл 0,12 н раствора гидроксида натрия. Вычислите нормальную концентрацию, титр и массу азотной кислоты в 250 мл раствора. Ответ:  $C_n=0,09$  моль/л;  $T=0,005672$  г/мл;  $m=1,418$  г.
461. Какую массовую долю (%) карбоната натрия содержит образец загрязненной соды, если на нейтрализацию навески ее в 0,2648 г израсходовано 24,45 мл 0,1970 н соляной кислоты. Ответ: 96,50 %.
462. Рассчитайте молярную массу эквивалента перманганата калия  $KMnO_4$  в реакции с  $FeSO_4$  в кислой среде. Ответ: 31,6068 г/моль.
463. На титрование 20 мл стандартного раствора оксалата натрия с молярной концентрацией равной 0,025 моль/л затрачено 22,5 мл раствора перманганата калия. Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора перманганата калия. Ответ: 0,0089 моль/л; 0,0444 моль/л; 0,001403 г/мл.
464. Навеску сильвинита 0,9320 г растворили и довели объем водой до 25- мл; взяли 25 мл этого раствора и титровали 0,05140 н раствором нитрата серебра, которого пошло 21,30 мл. Вычислите массовую долю (%) хлорида калия в сильвините. Ответ: 87,6%.
465. К 25 мл раствора  $H_2S$  прибавили 50 мл 0,01960 н раствора иода. На последующее титрование избытка  $I_2$ , не вошедшего в реакцию, пошло 11 мл 0,02040 н раствора  $Na_2S_2O_3$ . Сколько граммов  $H_2S$  содержится в 1 л анализируемого раствора. Ответ: 0,5150 г.
466. Навеску технического железного купороса в 5,77 г растворили и довели объем раствора водой до 250 мл. На титрование 25 мл раствора пошло в среднем 19,34 мл раствора перманганата калия с титром 0,0031 г/мл. Вычислите массовую долю (%)  $FeSO_4$  в техническом продукте. Ответ: 50 %.
467. Для комплексометрического анализа препарата основного нитрата висмута (III) приготовили 200 мл раствора, в котором растворили 0,11г препарата. На титрование этого раствора израсходовано 7,55 мл раствора ЭДТА с титриметрическим фактором перерасчета по  $Bi_2O_3$  равной 0,01165 г/мл. Рассчитайте массу и массовую долю (%) оксида висмута в исходном препарате. Ответ: 0,088 г.; 80%.
468. Какая масса ЭДТА потребуется для приготовления 500 мл 0,01 М раствора. Ответ: 1,86 г.
469. Определить молярную концентрацию и титр раствора  $Pb(NO_3)_2$ , если после прибавления к 20 мл его 0,09940 М ЭДТА на обратное титрование последнего израсходовано 15,24 мл 0,1036 М  $ZnCl_2$ . Ответ: 0,02046 моль/л; 0,006775 г/мл.
470. На титрование 20 мл раствора  $NiCl_2$  израсходовано 21,22 мл 0,02065 М ЭДТА. Определить концентрацию (г/л) раствора соли никеля. Ответ: 2,84 г/л.

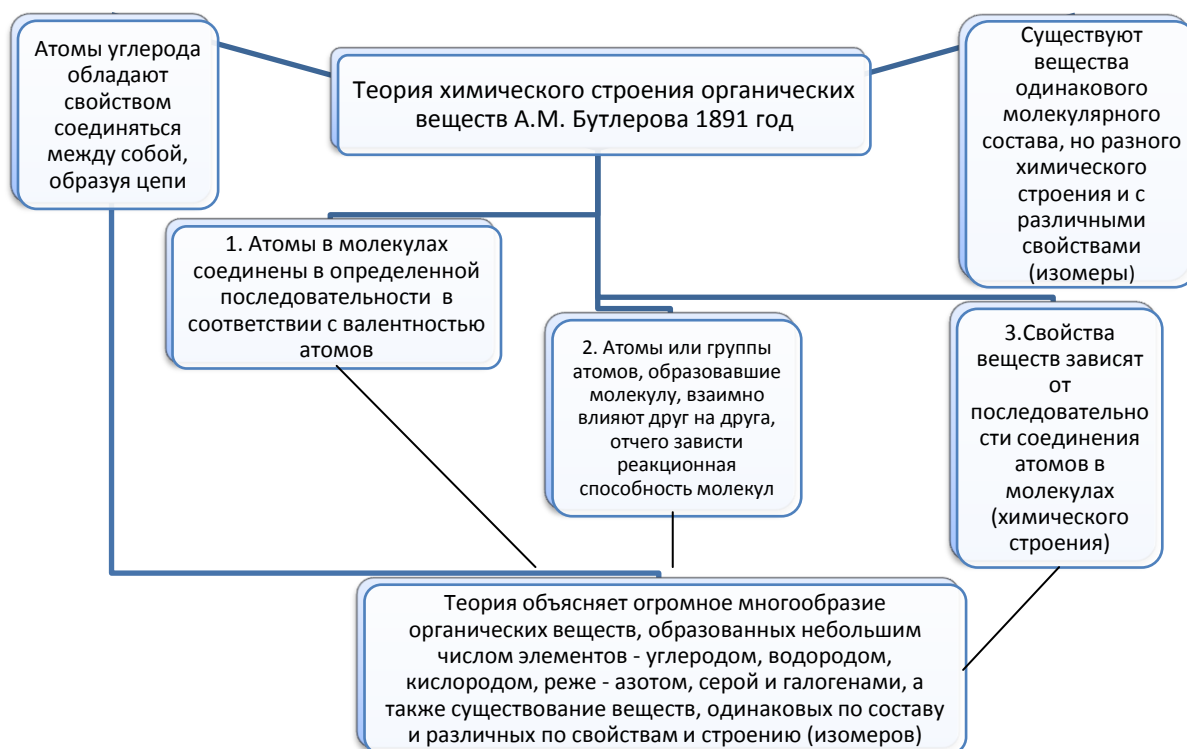
### Раздел 3. Органическая химия

Органическими называются соединения, в состав которых входит элемент углерод. Огромное большинство его соединений – природных и синтетических – относят к органическим, и их изучает органическая химия.

Органические соединения кроме углерода чаще всего содержат элементы водород, кислород, азот, значительно реже – серу, фосфор, галогены и некоторые металлы (порознь или в различных комбинациях).

Органическая химия – большой и самостоятельный раздел химии, предметом которого является химия соединений углерода: их строение, свойства, методы получения, возможности практического использования. Провести четкую грань между неорганической и органической химией практически невозможно.

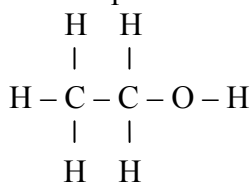
В отличие от неорганических веществ органические вещества имеют ряд характерных особенностей. Прежде всего атомы углерода способны соединяться друг с другом, образуя цепи и кольца, что не так типично для неорганических соединений. Это одна из причин многообразия органических соединений.



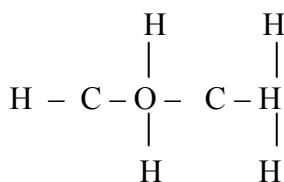
Свойства органических веществ зависят не только от их состава, но и от порядка соединения атомов в молекуле.

Вещества, имеющие одинаковый состав и одинаковую молекулярную массу, но различное строение молекул, а потому обладающие разными свойствами, называются изомерами.

- а) Структурная изомерия. Например, брутто-формуле ( $C_2H_6O$ ) соответствуют два вещества с различным химическим строением и свойствами.

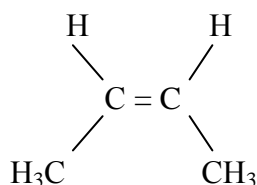


Структурная формула этилового спирта  
(класс спиртов)

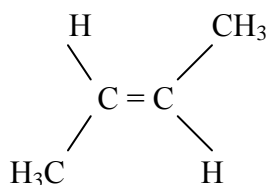


диметиловый эфир (класс простых эфиров)

- а) Пространственная изомерия (стереоизомеры), которая возникает в результате различного расположения отдельных частей молекул в пространстве. Она также приводит к различию свойств изомеров. Стереоизомеры подразделяются на два типа: геометрические изомеры и оптические изомеры.



цис-бутен-2

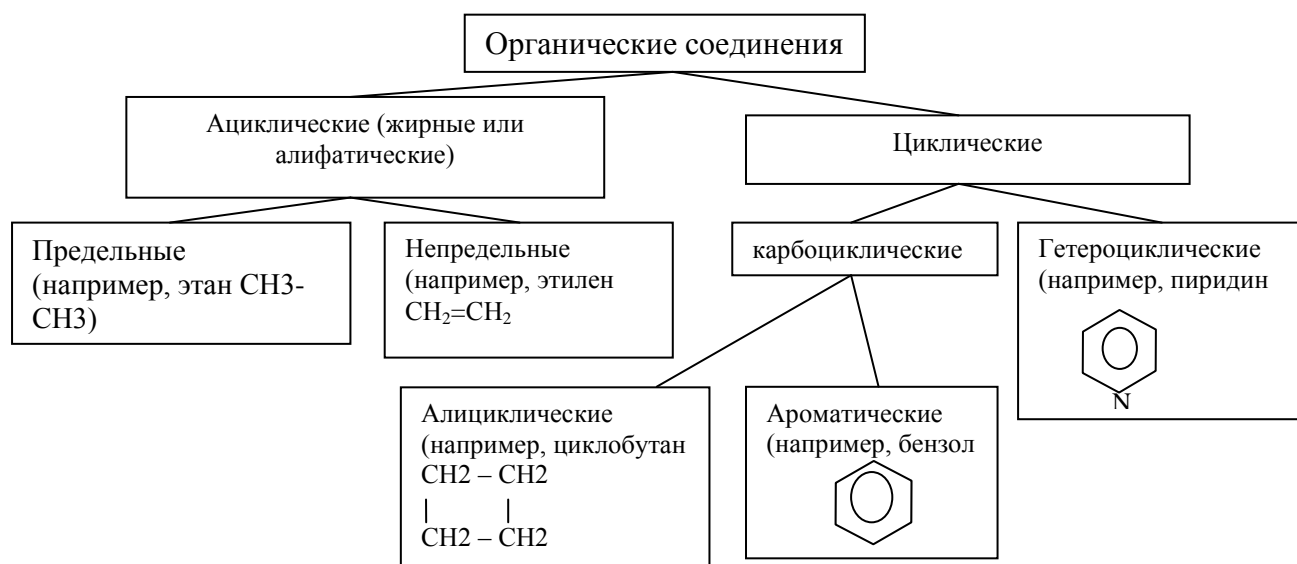


транс-бутен-2

Соединения, сходные по химическим свойствам, состав которых отличается друг от друга на группу  $\text{CH}_2$ , называются гомологами. Гомологи, расположенные в порядке возрастания их относительной молекулярной массы, образуют гомологический ряд. Группа  $\text{CH}_2$  называется гомологической разностью.

Примером гомологического ряда может служить ряд предельных углеводородов (алканов).

Гомологические ряды могут быть построены для всех классов органических соединений. Зная свойства одного из членов гомологического ряда, можно сделать выводы о свойствах других представителей того же ряда.



### Классы органических соединений

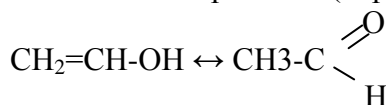
Функциональная группа	Название группы	Классы соединений	Пример
-ОН	Гидроксил	спирты	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
		фенолы	 фенол
	Карбонил	альдегиды	 уксусный альдегид
		кетоны	 ацетон

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Карбоксил	карбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ уксусная кислота
$-\text{NO}_2$	Нитрогруппа	нитросоединения	$\text{CH}_3\text{NO}_2$ нитрометан
$-\text{NH}_2$	Аминогруппа	первичные амины	 анилин
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Амидогруппа	амиды кислот	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$ амид уксусной кислоты
$-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{J}$	Галогены	галогенпроизводные	$\text{CH}_3\text{Cl}$ хлористый метил

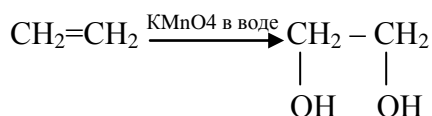
### Классификация и механизмы органических реакций

В органической химии различают 4 основных типа реакций:

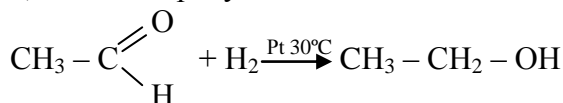
- 1) реакции замещения  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$
- 2) реакции присоединения  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$
- 3) реакции отщепления,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ конц.}} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 4) Реакции изомеризации (перегруппировка атомов)



- 5) Реакция разложения  $\text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{1500^\circ\text{C}} 2\text{C} + 3\text{H}_2$
- 6) Оксидация – химический процесс, когда кислород включается в молекулу или из нее отрывается водород или отнимается кислород



- 7) Реакция редукции



### Контрольные задания

471. Назовите следующие соединения:

- a)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$
- б)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$
- в)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$
- г)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

472. Напишите структурные формулы: а) 3,4-диметил-2-этилпентанол-1; б) 2,4-диэтилгексанол-1; в) 2,4-диметилгексанол-2; г) 4-метил-3-этилгексен-1-ол-3.

473. Какой одноатомный спирт был взят, если при взаимодействии 16 мл этого спирта (плотность 0,8 г/мл) с натрием выделился водород, достаточный для гидрирования 4,48 л этена (н.у.)?

474. 10,5 г смеси, состоящей из 17,1% спирта и 82,9% альдегида, могут прореагировать с 34,8 г оксида серебра (аммиачный раствор). Напишите структурные формулы спирта и альдегида,

если известно, что они содержат одинаковое число углерода и могут быть получены один из другого.

**475.** Составьте уравнения реакций этерификации: а) муравьиной кислоты этанолом; б) уксусной кислоты с метанолом.

**476.** Какая масса 40% раствора гидроксида натрия расходуется при переработке 8 т олеинового жира на мыло?

**477.** При гидролизе эфира, молярная масса которого равна 130, образуется кислота А и спирт В. Определить строение эфира, если известно, что серебряная соль кислоты А содержит 59,66% серебра.

**478.** Для гидролиза 35,0 г триглицерида потребовалось 66,2 мл 20% раствора NaOH (плотность 1,22 г/мл). Определить строение триглицерида.

**479.** Сколько граммов глюкозы потребуется для получения 11,2 л этилена путем двух последовательных процессов – спиртового брожения и дегидратации образующегося спирта? Выход этилена составляет 50%.

**480.** Рассчитайте, сколько металлического серебра можно получить при взаимодействии 18 г глюкозы с аммиачным раствором оксида серебра, если выход продукта составляет 75%. Какой объем газа (н.у.) выделится при спиртовом брожении такого же количества глюкозы, если считать, что процесс протекает на 75%?

#### Раздел 4. Высокомолекулярные соединения (ВМС)

Высокомолекулярные соединения (ВМС) – это химические вещества, которые состоят из большого числа повторяющихся группировок (мономерных звеньев), соединенных между собой химическими связями.

Таким образом, химия ВМС изучает вещества, молекулы которых состоят из огромного числа атомов, соединенных между собой обычными ковалентными связями. Такие молекулы называют *макромолекулами*, например, макромолекулы полиэтилена  $[C_2H_4]_n$ , целлюлозы  $[C_6H_{10}O_5]_n$ , натурального каучука  $[C_5H_8]_n$ , полихлорвинила  $[C_2H_3Cl]_n$  и др.

В зависимости от формы макромолекул высокомолекулярные соединения бывают не только линейными, но и *разветвленными* и *пространственными* (трехмерными).

По методам получения все ВМС можно разделить на три группы: *природные* (белки, нуклеиновые кислоты, целлюлоза, натуральный каучук); *синтетические* (полиэтилен, поливинилхлорид и др.) и *искусственные*, которые получены путем химической модификации природных полимеров (эфиры целлюлозы).

Высокомолекулярные соединения, в отличие от низкомолекулярных, могут находиться только в двух агрегатных состояниях: в твердом и жидком. Что же касается фазовых состояний, то полимеры бывают аморфными или кристаллическими.

По отношению к нагреванию полимеры делят на две группы – термопластичные (термопласты) и терморезистивные (реактопласты). Термопластичные полимеры способны размягчаться при нагревании и вновь затвердевать при охлаждении.

Существуют два основных способа получения ВМС: полимеризация и поликонденсация.



### Контрольные задания

481. Синтетическим полимером является...
- а) полистирол; б) белок; в) целлюлоза; г) крахмал
482. Макромолекулы природного каучука имеют \_\_\_\_\_ структуру
- а) беспорядочную; б) линейную; в) разветвленную; г) сетчатую.
483. Протекание процесса вулканизации каучука обусловлено наличием в макромолекулах...
- а) двойных связей; б) тройных связей;
- в) карбонильных групп; г) ароматических колец
484. В методе экстракции в качестве экстрагентов чаще других используются...
- а) неорганические вещества; б) сильные кислоты;
- в) сильные основания; г) органические вещества
485. Мономерным звеном целлюлозы является ...
- а)  $\alpha$ -D-фруктофураноза; б)  $\alpha$ -L-глюкопираноза;
- в)  $\beta$ -D-маннопираноза; г)  $\beta$ -D-глюкопираноза
486. Укажите название синтетического волокна, которое формируется из полиэтилентерефталата:
- а) каучук; б) полиэтилен; в) лавсан; г) вискоза
487. Одной из главных характеристик полимера является ...
- а) степень полидисперсности; б) степень полидисперсности;
- в) степень кристалличности; г) степень полимеризации.
488. К природным полимерам относятся:
- а) полиэтилен; б) нуклеиновые кислоты;
- в) поливинилхлорид; г) полистирол.
489. Полимером называется...
- а) низкомолекулярное вещество, вступающее в реакцию полимеризации;
- б) многократно повторяющаяся группа атомов;
- в) любое вещество с большой молекулярной массой;
- г) высокомолекулярное вещество, состоящее из многократно повторяющихся групп атомов.
490. Какое соединение относится к синтетическим волокнам:
- а) ацетатное волокно; б) вискоза;
- в) лавсан; г) хлопок.

## Варианты контрольных заданий

Номер варианта	Номера задач
01	1,52,101,121,141,161,181,201,221,241,261,281,301,321,341,361,381,401,411,421,431,451,471,481
02	2,53,102,122,142,162,182,202,222,242,262,282,302,322,342,362,382,402,412,422,432,452,472,482
03	3,54,103,123,143,163,183,203,223,243,263,283,303,323,343,363,383,403,413,423,433,453,473,483
04	4,55,104,124,144,164,184,204,224,244,264,284,304,324,344,364,384,404,414,424,434,454,474,484
05	5,56,105,125,145,165,185,205,225,245,265,285,305,325,345,365,385,405,415,425,435,455,475,485
06	6,57,106,126,146,166,186,206,226,246,266,286,306,326,346,366,386,406,416,426,436,456,476,486
07	7,58,107,127,147,167,187,207,227,247,267,287,307,327,347,367,387,407,417,427,437,457,477,487
08	8,59,108,128,148,168,188,208,228,248,268,288,308,328,348,368,388,408,418,428,438,458,478,488
09	9,60,109,129,149,169,189,209,229,249,269,289,309,329,349,369,389,409,419,429,439,459,479,489
10	10,61,110,130,150,170,190,210,230,250,270,290,310,330,350,370,390,410,420,430,440,460,480,490
11	11,62,111,131,151,171,191,211,231,251,271,291,311,331,351,371,391,401,411,421,441,461,471,481
12	12,63,112,132,152,172,192,212,232,252,272,292,312,332,352,372,392,402,412,422,442,462,472,482
13	13,64,113,133,153,173,193,213,233,253,273,293,313,333,353,373,393,403,413,423,443,463,473,483
14	14,65,114,134,154,174,194,214,234,254,274,294,314,334,354,374,394,404,414,424,444,464,475,484
15	15,66,115,135,155,175,195,215,235,255,275,295,315,335,355,375,395,405,415,425,445,465,476,485
16	16,67,116,136,156,176,196,216,236,256,276,296,316,336,356,376,396,406,416,426,446,467,477,486
17	17,68,117,137,157,177,197,217,237,257,277,297,317,337,357,377,397,407,417,427,447,468,478,487
18	18,69,118,138,158,178,198,218,238,258,278,298,318,338,358,378,398,408,418,428,448,469,479,488
19	19,70,119,140,159,179,199,219,239,259,279,299,319,339,359,379,399,409,419,429,449,470,480,489
20	20,71,120,121,160,180,200,220,240,260,280,300,320,340,360,380,400,410,420,430,450,451,471,490
21	21,72,101,122,141,161,181,201,221,241,261,281,301,321,341,361,381,401,411,421,431,452,472,481
22	22,73,102,123,142,162,182,202,222,242,262,282,302,322,342,362,382,402,412,422,432,453,473,482
23	23,74,103,124,143,163,183,203,223,243,263,283,303,323,343,363,383,403,413,423,433,454,474,483
24	24,75,104,125,144,164,184,204,224,244,264,284,304,324,344,364,384,404,414,424,434,455,475,484
25	25,76,105,126,145,165,185,205,225,245,265,285,305,325,345,365,385,405,415,425,435,456,476,485
26	26,77,106,127,146,166,186,206,226,246,266,286,306,326,346,366,386,406,416,426,436,457,477,486
27	27,78,107,128,147,167,187,207,227,247,267,287,307,327,347,367,387,407,417,427,437,458,478,487
28	28,79,108,129,148,168,188,208,228,248,268,288,308,328,348,368,388,408,418,428,438,459,479,488
29	29,80,109,130,149,169,189,209,229,249,269,289,309,329,349,369,389,409,419,429,439,460,480,489
30	30,81,110,131,150,170,190,210,230,250,270,290,310,330,350,370,390,410,420,430,440,461,471,490
31	31,82,111,132,151,171,191,211,231,251,271,291,311,331,351,371,391,401,411,421,441,462,472,481
32	32,83,112,133,152,172,192,212,232,252,272,292,312,332,352,372,392,402,412,422,442,463,473,482
33	33,84,113,134,153,173,193,213,233,253,273,293,313,333,353,373,393,403,413,423,443,464,474,483
34	34,85,114,135,154,174,194,214,234,254,274,294,314,334,354,374,394,404,414,424,444,465,475,484
35	35,86,115,136,155,175,195,215,235,255,275,295,315,335,355,375,395,405,415,425,445,466,476,485
36	36,87,116,137,156,176,196,216,236,256,276,296,316,336,356,376,396,406,416,426,446,467,477,486
37	37,88,117,138,157,177,197,217,237,257,277,297,317,337,357,377,397,407,417,427,447,468,478,487
38	38,89,118,139,158,178,198,218,238,258,278,298,318,338,358,378,398,408,418,428,448,469,479,488
39	39,90,119,140,159,179,199,219,221,259,279,299,319,339,359,379,399,409,419,429,449,470,480,489
40	40,91,120,121,160,180,200,220,240,260,280,300,320,340,360,380,400,410,420,430,450,451,471,490
41	41,92,101,122,141,161,181,201,223,241,261,281,301,321,341,361,381,401,411,421,431,452,472,481
42	42,93,102,123,142,162,182,202,224,242,262,282,302,322,342,362,382,402,412,422,432,453,473,482
43	43,94,103,124,143,163,183,203,225,243,263,283,303,323,343,363,383,403,413,423,433,454,474,483
44	45,95,104,125,144,164,184,204,226,244,264,284,304,324,344,364,384,404,414,424,434,455,475,484
45	46,96,105,126,145,165,185,205,227,245,265,285,305,325,345,365,385,405,415,425,435,456,476,485
46	47,97,106,127,146,166,186,206,228,246,266,286,306,326,346,366,386,406,416,426,436,457,477,486
47	48,98,107,128,147,167,187,207,229,247,267,287,307,327,347,367,387,407,417,427,437,458,478,487
48	49,99,108,129,148,168,188,208,230,248,268,289,308,328,348,368,388,408,418,428,438,459,479,488
49	50,100,109,130,149,169,189,209,231,249,269,290,309,329,349,369,389,409,419,429,439,460,480,489
50	51,1,110,131,150,170,190,210,232,250,270,291,310,330,350,370,390,410,420,430,450,461,471,490

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

Таблица 1.

Стандартные электродные потенциалы ( $\Delta E^0$ ) некоторых металлов

Электрод	$E^0$ , В	Электрод	$E^0$ , В
Li <sup>+</sup> /Li	-3,045	Cd <sup>+</sup> /Cd	-0,403
Rb <sup>+</sup> /Rb	-2,925	Co <sup>2+</sup> /Co	-0,277
K <sup>+</sup> /K	-2,924	Ni <sup>2+</sup> /Ni	-0,25
Cs <sup>+</sup> /Cs	-2,923	Sn <sup>2+</sup> /Sn	-0,136
Ba <sup>2+</sup> /Ba	-2,90	Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0,127
Ca <sup>2+</sup> /Ca	-2,87	Fe <sup>3+</sup> /Fe	-0,037
Na <sup>+</sup> /Na	-2,714	2H <sup>+</sup> /H	-0,000
Mg <sup>2+</sup> /Mg	-2,37	Sb <sup>3+</sup> /Sb	+0,20
Al <sup>3+</sup> /Al	-1,70	Bi <sup>3+</sup> /Bi	+0,215
Ti <sup>2+</sup> /Ti	-1,603	Cu <sup>2+</sup> /Cu	+0,34
Zr <sup>4+</sup> /Zr	-1,58	Cu <sup>+</sup> /Cu	+0,52
Mn <sup>2+</sup> /Mn	-1,18	Fe	+0,77
V <sup>2+</sup> /V	-1,18	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /2Hg	+0,79
Cr <sup>2+</sup> /Cr	-0,913	Ag <sup>+</sup> /Ag	+0,80
Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0,763	Hg <sup>2+</sup> /Hg	+0,85
Cr <sup>3+</sup> /Cr	-0,74	Pt <sup>2+</sup> /Pt	+1,19
Fe <sup>2+</sup> /Fe	-0,44	Au <sup>3+</sup> /Au	+1,50
		Au <sup>+</sup> /Au	+1,70

Таблица 2

Электролиты

Кислоты		
Сильные	Средней силы	Слабые
HClO <sub>4</sub> → H <sup>+</sup> + ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HF ↔ H <sup>+</sup> + F <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ↔ H <sup>+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
HCl → H <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ↔ H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> S ↔ H <sup>+</sup> + HS <sup>-</sup>
HBr, HI	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ↔ H <sup>+</sup> + HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCN ↔ H <sup>+</sup> + CN <sup>-</sup>
HNO <sub>3</sub> → H <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCOOH ↔ H <sup>+</sup> + HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COOH ↔ H <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → H <sup>+</sup> + HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	и некоторые органические кислоты	и многие другие органические кислоты
Основания		
NaOH → Na <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub> ↔ MgOH <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub> ·HOH ↔ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>
KOH, RbOH, CsOH		Cu(OH) <sub>2</sub> ↔ CuOH <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> → CaOH <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	CaOH <sup>+</sup> ↔ Ca <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub> ↔ Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>
Sr(OH) <sub>2</sub> , Ba(OH) <sub>2</sub>		и др. гидроксиды d-элементов, органич.осн-я
La(OH) <sub>3</sub> → La(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>		
Соли		
Многие соли с ионной кристаллической решёткой	Различные соли	Немногие соли многозарядных ионов
NaCl → Na <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>	В зависимости от степени разбавления раствора	Mg(CN) <sub>2</sub> ↔ MgCN <sup>+</sup> + CN <sup>-</sup>
Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> → 2Al <sup>3+</sup> + 3SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		ZnCl <sub>2</sub> , CdCl <sub>2</sub> , HgCl <sub>2</sub> , Fe(SCN) <sub>3</sub>
		органические соли

Таблица 3

Коэффициенты активности ионов у при различных ионных силах раствора

Ионная сила раствора	Заряд иона z			Ионная сила раствора I <sub>c</sub>	Заряд иона z		
	±1	±2	±3		±1	±2	±3
0,05	0,84	0,50	0,21	0,3	0,81	0,42	0,14
0,1	0,81	0,44	0,16	0,4	0,82	0,45	0,17
0,2	0,80	0,41	0,14	0,5	0,84	0,50	0,21

Константы гидролиза некоторых протолитов в водных растворах при 25<sup>0</sup>С

Электролит		Константа протолита, моль/л
название	Формула	
Пероксид водорода	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	K <sub>K1</sub> ~10 <sup>-12</sup> (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O) K <sub>K2</sub> ~10 <sup>-25</sup> (H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> , HO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O)
Циановодород	HCN	K <sub>K</sub> =7·10 <sup>-10</sup> (HCN, CN <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O)
Метакремниевая кислота	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	K <sub>K1</sub> ~10 <sup>-10</sup> (H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O) K <sub>K2</sub> ~10 <sup>-12</sup> (HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O)
Сероводород	H <sub>2</sub> S	K <sub>K1</sub> =6·10 <sup>-8</sup> (H <sub>2</sub> S, HS <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O) K <sub>K2</sub> =1·10 <sup>-14</sup> (HS <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O)
Угльная кислота	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>K1</sub> =4,5·10 <sup>-7</sup> (H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O) K <sub>K2</sub> =4,7·10 <sup>-11</sup> (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O)
Гидрат аммиака	NH <sub>3</sub> ·НОН	K <sub>0</sub> =2·10 <sup>-5</sup> (NH <sub>3</sub> ·НОН, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O)
Уксусная кислота	CH <sub>3</sub> COOH	K <sub>K</sub> =2·10 <sup>-5</sup> (CH <sub>3</sub> COOH, CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O)
Азотистая кислота	HNO <sub>2</sub>	K <sub>K</sub> =4·10 <sup>-4</sup> (HNO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O)
Фтороводород	HF	K <sub>K</sub> =7·10 <sup>-4</sup> (HF, F <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O)
Ортофосфорная кислота	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	K <sub>K1</sub> =8·10 <sup>-3</sup> (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O) K <sub>K2</sub> =6·10 <sup>-8</sup> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O) K <sub>K3</sub> =1·10 <sup>-12</sup> (HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , H <sub>2</sub> O)
Сернистая кислота	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	K <sub>K1</sub> =2·10 <sup>-2</sup> (H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O) K <sub>K2</sub> =6·10 <sup>-8</sup> (HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O)
Азотная кислота	HNO <sub>3</sub>	K <sub>K</sub> =43,6 (HNO <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O)
Марганцовая кислота	HMnO <sub>4</sub>	K <sub>K</sub> =200 (HMnO <sub>4</sub> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O)
Серная кислота	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>K1</sub> =1000 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O) K <sub>K2</sub> =1·10 <sup>-2</sup> (HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O)
Хлороводород	HCl	K <sub>K</sub> =1·10 <sup>7</sup> (HCl, Cl <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O)
Бромоводород	HBr	K <sub>K</sub> =1·10 <sup>9</sup> (HBr, Br <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O)
Йодоводород	HI	K <sub>K</sub> =1·10 <sup>11</sup> (HI, I <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O)

## Список использованной литературы

1. Ахметов, Наиль Сибгатович. Общая и неорганическая химия: учебник для студентов химико-технологических спец. вузов / Н. С. Ахметов. - Изд. 6-е, стер. - М. : Высшая школа, 2005. - 743 с.
2. Васильев, Владимир Павлович. Аналитическая химия: в 2-х кн. / В. П. Васильев. - (Высшее образование). - ISBN 5-7107-8744-2 Кн. 2 : Физико-химические методы анализа : учебник для вузов. - 4-е изд., стер. - М. : Дрофа, 2004. - 384 с.
3. Васильев, Владимир Павлович. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач: учеб. пособием для вузов / В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Т. Д. Орлова. - 3-е изд., стер. - М. : Дрофа, 2004. - 318[2] с.
4. Дорохова, Е.Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Дорохова, Е.Н. - М. : Мир, 2001. - 267 с.
5. Гаршин, А.П. Неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, формулах, химических реакциях / Гаршин, А.П. - 2-е изд., испр. и доп. - СПб. : Изд-во "Лань", 2000. - 288 с.
6. Гаршин, А.П. Неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, формулах, химических реакциях / Гаршин, А.П. - 3-е изд., испр. и доп. - СПб. : Лань, 2003. - 288 с.
7. Грандберг И.И. Органическая химия. Учебник для студ. вузов, обучающихся по агрономическим специальностям. Изд. 6-е. - М.: Дрофа, 2004 - 672с.
8. Зимон А.Д. Коллоидная химия: Учебник для студентов, обучающихся по направлениям «Химия», «Химическая технология», «Биотехнология»./ Зимон А.Д., Н.Ф.Лещенко. - М.: Агар, 2005. - 335с.
9. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов / Лидин, Р.А. - 4-е изд., стер. - М. : КолосС, 2003. - 480 с.
10. Лидин, Ростислав Александрович. Задачи по общей и неорганической химии: учебное пособие для студентов высших учебных заведений / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева ; под ред. Р. А. Лидина. - Москва : Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2004. - 383 с. - (Задачник для вузов). - Библиогр.: с. 357.
11. Основы аналитической химии: учебник для вузов / ред. Ю.А. Золотов. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Высш. шк., 2002 - В 2-х кн. Кн.1 : Общие вопросы. Методы разделения. - 2-е изд., перераб. и доп. - 351 с.

12. Основы аналитической химии: учебник для вузов / ред. Ю.А. Золотов. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Высш. шк., 2002 - В 2-х кн. Кн.2 : Методы химического анализа. - 2-е изд., перераб. и доп. - 494 с.
13. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы: учеб. пособие для вузов / ред. Золотов Ю.А. - М. : Высш. шк., 2002. - 412 с.
14. Практикум по общей и неорганической химии: учеб. пособие для вузов / ред. Павлов Н.Н. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Дрофа, 2002. - 304 с
15. Павлов, Николай Николаевич. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Н. Н. Павлов. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Дрофа, 2002. - 448 с.
16. Саргаев, П.М. Неорганическая химия: учеб. пособие для вузов / Саргаев, П.М. - М. : КолосС, 2004. - 271 с.
17. Угай, Яков Александрович. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Я. А. Угай. - Изд. 2-е, испр. . - М. : Высшая школа, 2000. - 527 с.
18. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика: учебник для вузов / Харитонов, Ю.Я. - 2-е изд., испр. - М. : Высш. шк., 2003 - В 2-х кн. Кн.1 : Общие теоретические основы. Качественный анализ. - 2-е изд., испр. - 615 с.
19. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика: учебник для вузов / Харитонов, Ю.Я. - 2-е изд., испр. - М. : Высш. шк., 2003 - В 2-х кн. Кн.2 : Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. - 2-е изд., испр. - 559 с.
20. Хомченко, Гавриил Платонович. Неорганическая химия: учебник для студентов сельскохозяйственных высших учебных заведений / Г. П. Хомченко, И. К. Цитович ; [рец. Н. Г. Чен]. - Изд. 2-е, перераб. и доп., репр. - Санкт-Петербург : ИТК Гранит : ООО "ИПК "КОСТА", 2009. - 464 с.

Рожина Мария Яковлевна,  
Дыбина Светлана Михайловна,  
Дранаева Ада Гаврильевна,  
Наумова Яна Ивановна.

Методические указания по выполнению контрольных работ по дисциплине «Химия» для студентов агротехнологического и инженерного факультетов.

Компьютерный набор и верстка:  
Ответственный за выпуск

Наумова Я.И.  
Дыбина С.М.

Подписано в печать  
Бумага офисная. Формат А5  
Гарнитура Times New Roman  
Усл.печ.л. 5,9. Тираж 50 экз. Заказ №

Отпечано на ризографе  
Отдела автоматизации  
Научной библиотеки  
Федерального государственного  
бюджетного образовательного  
учреждения высшего  
профессионального образования  
«Якутской государственной  
сельскохозяйственной академии»  
677077, Якутск, ул. Красильникова, 15.