

Министерство образования и науки РФ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Владимирский государственный университет

**ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ НЕХИМИЧЕСКИХ
НАПРАВЛЕНИЙ**

Владимир 2011

УДК 546(075.8)

ББК 24.1

П69

Авторы:

Н.А. Орлин, В.А. Кузурман, С.В. Диценко, И.В. Задорожный

Рецензенты:

Доктор медицинских наук, профессор зав. кафедрой химии
Владимирского государственного гуманитарного университета

Н.П. Ларионов

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии
Владимирского государственного гуманитарного университета
С.Ю. Морев

Печатается по решению редакционного совета
Владимирского государственного университета

П69 **Практикум по химии для студентов нехимических на-
правлений / Н. А. Орлин [и др.] ; Владивостокский гос. ун-т. – Владивосток :
Изд-во Владивостокского гос. ун-та, 2011. – 87 с.**

ISBN 978-5-9984-0125-1

Изложен основной материал курса химии для студентов нехимических на-
правлений. Предназначен для выполнения самостоятельной работы. К каждому
разделу приведены методические указания для выполнения конкретных заданий.

Предназначен для студентов высших учебных заведений, изучающих хи-
мию.

Рекомендован для формирования профессиональных компетенций в соот-
ветствии с ФГОС 3-го поколения.

Табл. 6. Библиогр.: 12 назв.

УДК 546 (075.8)

ББК 24.1

ISBN 978-5-9984-0125-1

© Владимирский государственный
университет, 2011

ВВЕДЕНИЕ

Химия как наука о веществах и их превращениях оперирует своими законами и закономерностями, принципами и принципиальным описанием окружающего мира.

Любое превращение вещества, будь то в лабораторной колбе, заводском реакторе или в окружающем нас мире описывается химическим уравнением, т.е. уравнением, которое удовлетворяет, с одной стороны, закон сохранения масс, а с другой стороны, указывает изменения, которые происходят в результате этого процесса.

Молекула любого вещества изображается химическими символами, указывающими, из каких атомов она состоит и сколько их в ее составе. Химический процесс специфичен, он приводит к перераспределению атомов в молекулах. Однако общее число атомов до реакции и после нее сохраняется.

Важная задача при изучении курса химии – научиться правильно составлять уравнения химических реакций. Правильное написание уравнения химической реакции и количественные расчеты по реакции невозможны без знания основ общей химии – современной теории строения атома и химической связи между атомами.

Любой химический процесс протекает количественно в рамках закона эквивалентов и законов термохимии. Важным фактором, влияющим на соответствующее направление химической реакции, является среда. Задания построены таким образом, чтобы студент, решая конкретную задачу, четко себе представлял те или иные особенности в поведении вещества в конкретной среде.

Энергетика процесса и связь химических превращений с их химическим эквивалентом – своеобразный мост между теоретической и прикладной частями химии. Расчетные задачи по этим разделам, а также графическое изображение тех или иных зависимостей могут быть правильно получены только при глубоком изучении всего предыдущего материала.

Цели предлагаемых самостоятельных задач – это развитие индивидуальной творческой мыслительной активности студентов, по-

вышение качества практической подготовки специалистов, получение навыков работы с научной и справочной литературой, умение подбирать и анализировать информацию, а также применять тот объем знаний, который получает студент на лекции, к решению ряда практических и расчетно-графических задач.

Задания для самостоятельной работы преподаватель выдает индивидуально каждому студенту в начале семестра в соответствии с номером варианта, указанным в приложении. При выдаче заданий преподаватель рекомендует студенту необходимую литературу, дает консультации о порядке выполнения и формирования заданий.

Тема 1. ЭЛЕКТРОННЫЕ ФОРМУЛЫ ЭЛЕМЕНТОВ. КВАНТОВЫЕ ЯЧЕЙКИ. ВАЛЕНТНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Электронные формулы атомов. Строение электронной оболочки атомов определяет химические свойства элемента, поэтому знание этого строения чрезвычайно важно для характеристики данного элемента. Общее число электронов в атоме, которые составляют электронную оболочку, равно порядковому номеру элемента в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

Строение электронной оболочки атома изображается *электронной формулой*, которая показывает расположение электронов по энергетическим уровням и подуровням (уровни обозначаются цифрами 1, 2, 3, 4, ..., подуровни – буквами *s*, *p*, *d*, *f*). Число электронов на подуровне обозначается цифрой, которая записывается вверху справа от буквы, показывающей подуровень (например, *p*³).

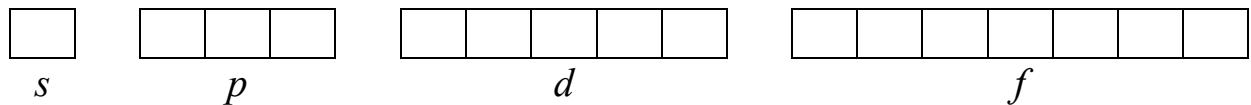
Простейший атом – атом водорода. Он содержит один электрон, который расположен на *s*-подуровне 1-го энергетического уровня: 1S¹. Электронная формула атома гелия (содержит два электрона) выглядит так: 1S². На первом энергетическом уровне находится только одна *s*-орбиталь (число электронов на орбитали не более двух), поэтому энергетический уровень в атоме гелия является *завершенным*.

У элементов второго периода электроны заполняют 2-й энергетический уровень, на котором находятся не более восьми электронов. Вначале электроны заполняют *s*-, потом *p*-подуровень, например: ₃Li 1s²2s², ₄Be 1s²2s², ₅B 1s²2s²2p¹, ₁₀Ne 1s²2s²2p⁶ (завершенный второй уровень).

Порядок заполнения электронами энергетических уровней и подуровней атомов подчиняется следующим принципам и правилам.

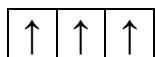
Принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором четырех *квантовых чисел*, т. е. каждый электрон в атоме имеет свой набор квантовых чисел, который полностью определяет *энергетическое состояние* электрона. В соответст-

вии с принципом Паули на одной *атомной орбитали* могут находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами. Следовательно, для атомной *s*-орбитали максимальное число заполняющих ее электронов равно двум, для *p*-орбиталей — шести, для *d*-орбиталей — десяти, для *f*-орбиталей — четырнадцати:



Правило Гунда. При формировании электронного подуровня электроны заполняют максимальное число свободных орбиталей так, чтобы суммарное значение их спина было наибольшим.

Например, для атома азота на $2p$ -подуровне, согласно правилу Гунда, три электрона разместятся следующим образом:



В этом случае число *неспаренных электронов* и суммарное значение их спина будут максимальными. Знак суммы при этом значения не имеет. Такое заполнение атомных орбиталей электронами соответствует *принципу наименьшей энергии*. Правило Гунда выполняется и при заполнении электронами *молекулярных орбиталей*.

Правила Клечковского

1. Последовательное заполнение атомных орбиталей при увеличении заряда ядра происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$) к орбиталям с большим значением этой суммы. Например, для $3d$ -орбиталей ($n = 3$, $l = 2$) сумма ($n + l$) = 5, а для $4s$ -орбиталей ($n = 4$, $l = 0$) сумма ($n + l$) = 4. Значит, $4s$ -подуровень должен заполняться раньше, чем подуровень $3d$.

2. При одинаковых значениях ($n + l$) вначале происходит заполнение орбитали с наименьшим значением главного квантового числа. Например, для скандия Sc $3d$ - и $4p$ -орбитали имеют одинаковое значение ($n + l$): $3 + 2$ (d) и $4 + 1$ (p). Следовательно, вначале будет заполняться $3d$ -орбиталь, затем — $4p$ -орбиталь.

По правилам Клечковского фактическая последовательность расположения подуровней следующая:

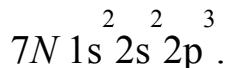
1s-2s-2p-3s-3p-4s-3d-4p-5s-4d-5p-6s-...

Графические электронные формулы показывают распределение электронов по энергетическим уровням, подуровням и орбиталям. При этом используются следующие обозначения:



орбиталь электрон пара электронов

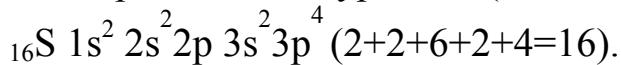
В качестве примера запишем графическую электронную формулу атома азота:



Задача 1. Напишите электронную формулу атома серы.

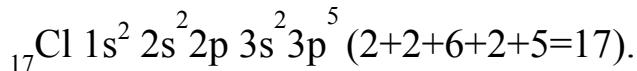
Решение. 1. В Периодической системе элементов Д.И. Менделеева сера имеет порядковый номер 16, следовательно, электронная оболочка атома содержит 16 электронов.

2. Распределяем 16 электронов атома серы по энергетическим уровням и подуровням, следуя порядку их заполнения и учитывая максимальное число электронов на подуровнях (на s - 2, на p - 6):



Задача 2. Изобразите распределение электронов по энергетическим уровням, подуровням и орбиталям в атоме хлора.

Решение. 1. Элемент хлор (порядковый номер 17) имеет следующее распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням:



2. Чтобы показать распределение электронов по орбиталям, составляем графическую электронную формулу:

	s	p	d					
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑				
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				
1	↑↓							

Контрольные вопросы и задачи

- Напишите электронную формулу атома брома Br.
- Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома брома, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
- Зная, что бром в соединениях может проявлять высшую валентность, равную VII, определите, на каких подуровнях находятся электроны.

дятся валентные электроны атома брома и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома брома.

2. а) Напишите электронную формулу атома кобальта Co.
б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома кобальта, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
в) Зная, что кобальт в соединениях может проявлять высшую валентность, равную III, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома кобальта и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома кобальта.
3. а) Напишите электронную формулу атома хрома Cr.
б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома хрома, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
в) Зная, что хром в соединениях может проявлять высшую валентность, равную VI, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома хрома и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома хрома.
4. а) Напишите электронную формулу атома мышьяка As.
б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома мышьяка, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
в) Зная, что мышьяк в соединениях может проявлять высшую валентность, равную V, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома мышьяка и укажите эти электроны.
5. а) Напишите электронную формулу атома железа Fe.
б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома железа, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
в) Зная, что железо в соединениях может проявлять высшую валентность, равную III, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома железа и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома железа.

6. а) Напишите электронную формулу атома ванадия V.
б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома ванадия, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
в) Зная, что ванадий в соединениях может проявлять высшую валентность, равную V, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома ванадия и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома ванадия.
7. а) Напишите электронную формулу атома никеля Ni.
б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома никеля, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
в) Зная, что никель в соединениях может проявлять высшую валентность, равную II, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома никеля и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома никеля.
8. а) Напишите электронную формулу атома меди Cu.
б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома меди, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
в) Зная, что медь в соединениях может проявлять высшую валентность, равную II, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома меди и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома меди.
9. а) Напишите электронную формулу атома цинка Zn.
б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома цинка, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
в) Зная, что цинк в соединениях может проявлять высшую валентность, равную II, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома цинка и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома цинка.

10. а) Напишите электронную формулу атома галлия Ga.
- б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома галлия, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
- в) Зная, что галлий в соединениях может проявлять высшую валентность, равную III, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома галлия и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома галлия.
11. а) Напишите электронную формулу атома германия Ge.
- б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома германия, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
- в) Зная, что германий в соединениях может проявлять высшую валентность, равную IV, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома германия и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома германия.
12. а) Напишите электронную формулу атома марганца Mn.
- б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома марганца, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
- в) Зная, что марганец в соединениях может проявлять высшую валентность, равную VII, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома марганца и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома марганца.
13. а) Напишите электронную формулу атома селена Se.
- б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома селена, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
- в) Зная, что селен в соединениях может проявлять высшую валентность, равную VI, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома селена и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома селена.
14. а) Напишите электронную формулу атома титана Ti.
- б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних

уровней атома титана, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.

- в) Зная, что титан в соединениях может проявлять высшую валентность, равную IV, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома титана и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома титана.
15. а) Напишите электронную формулу атома циркония Zr.
б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома циркония, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
в) Зная, что цирконий в соединениях может проявлять высшую валентность, равную IV, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома циркония и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома циркония.
16. а) Напишите электронную формулу атома ниobia Nb.
б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома ниobia, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
в) Зная, что ниобий в соединениях может проявлять высшую валентность, равную V, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома ниobia и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома ниobia.
17. а) Напишите электронную формулу атома молибдена Mo.
б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома молибдена, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
в) Зная, что молибден в соединениях может проявлять высшую валентность, равную VI, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома молибдена и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома молибдена.
18. а) Напишите электронную формулу атома серебра Ag.
б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома серебра, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
в) Зная, что серебро в соединениях может проявлять высшую ва-

лентность, равную III, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома серебра и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома серебра.

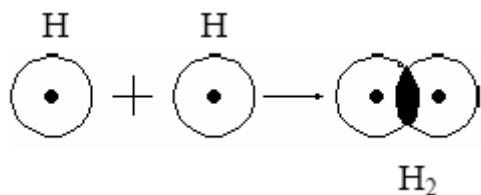
19. а) Напишите электронную формулу атома кадмия Cd.
б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома кадмия, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
в) Зная, что кадмий в соединениях может проявлять высшую валентность, равную II, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома кадмия и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома кадмия.
20. а) Напишите электронную формулу атома сурьмы Sb.
б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома сурьмы, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
в) Зная, что сурьма в соединениях может проявлять высшую валентность, равную V, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома сурьмы и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома сурьмы.
21. а) Напишите электронную формулу атома олова Sn.
б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома олова, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
в) Зная, что олово в соединениях может проявлять высшую валентность, равную IV, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома олова и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома олова.
22. а) Напишите электронную формулу атома индия In.
б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома индия, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
в) Зная, что индий в соединениях может проявлять высшую валентность, равную III, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома индия и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома индия.
23. а) Напишите электронную формулу атома золота Au.

- б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома золота, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
- в) Зная, что золото в соединениях может проявлять высшую валентность, равную III, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома золота и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома золота.
24. а) Напишите электронную формулу атома ртути Hg.
- б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома ртути, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
- в) Зная, что ртуть в соединениях может проявлять высшую валентность, равную II, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома ртути и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома ртути.
25. а) Напишите электронную формулу атома свинца Pb.
- б) Распределите по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома свинца, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
- в) Зная, что свинец в соединениях может проявлять высшую валентность, равную IV, определите, на каких подуровнях находятся валентные электроны атома свинца и укажите эти электроны. Напишите значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома свинца.

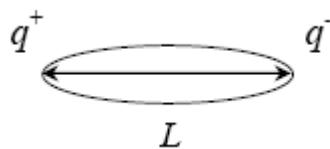
Тема 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Химическими называют те связи, которые удерживают атомы в молекулах. При приближении двух атомов друг к другу между ними возникает два вида сил: во-первых, сила притяжения электронной оболочки одного атома к ядру другого; во-вторых, сила отталкивания электронных оболочек атомов.

Однако силы притяжения сильнее, поэтому атомы водорода притягиваются друг к другу и образуют молекулу водорода H_2 .



Между атомами водорода действует еще и сила отталкивания, поэтому они не сливаются, а находятся друг от друга на расстоянии. При этом их электронные оболочки накладываются. Такая химическая связь, при которой электронные оболочки взаимодействующих атомов накладываются, называется *ковалентной*. При взаимодействии атомов с одинаковой электроотрицательностью (в частности, атомов одинаковых элементов) образуется неполярная ковалентная связь, например молекулы H_2 , O_2 , Cl_2 . При взаимодействии атомов с разной электроотрицательностью область накладывания электронных оболочек смещена к ядру атома, имеющего большее значение электроотрицательности. Образуется полярная ковалентная связь. В полярных молекулах центры положительного и отрицательного зарядов находятся на определенном расстоянии, т.е. $L > 0$, такие полярные молекулы, например HCl , CO , H_2O , графически изображаются в виде диполей



Степень полярности молекулы характеризуют дипольным моментом μ , который рассчитывают по формуле $\mu = qL$. Здесь q – величина заряда диполя; L – расстояние между зарядами (длина диполя). Дипольный момент измеряется в кулон-метрах ($\text{Кл}\cdot\text{м}$).

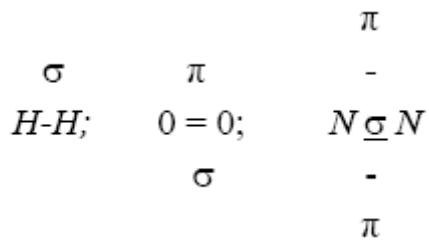
Для неполярных ковалентных молекул дипольный момент равен нулю. Для полярных молекул дипольный момент больше нуля. Например, для полярной молекулы HF дипольный момент $\mu = 10^{-23} \text{ Кл}\cdot\text{м}$.

Область сложения электронных орбиталей может располагаться не на линии, связывающей ядра взаимодействующих атомов. Если область сложения располагается на линии, связывающей центры взаимодействующих атомов, то такую связь называют σ -связью.

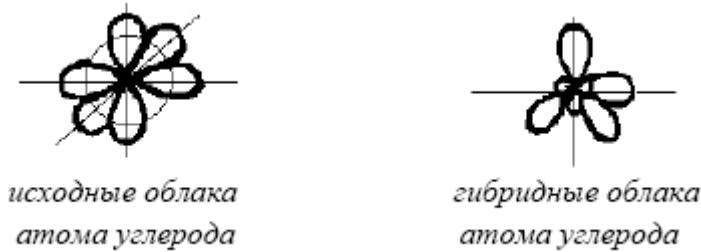
Примеры: молекулы H_2 , HCl .

Если область накладывания располагается в плоскости, перпендикулярной линии, связывающей центры атомов, то такая связь называется π -связью, π -связь менее прочная, чем σ -связь. Она встречается

как дополнительная в тех молекулах, в которых уже имеется σ -связь. Это приводит к образованию между двумя атомами двойной и даже тройной связи



Ковалентные молекулы имеют определенную геометрическую структуру в пространстве. Например: BeCl_2 – линейная молекула, H_2O имеет угловое строение, BF_3 – треугольная молекула, CH_4 имеет тетраэдрическую структуру. Пространственная конфигурация молекул определяется типом гибридизации связи. Гибридизацией называют перестройку электронных облаков атома, в результате которой образуются новые облака одинаковой формы и плотности. В молекуле CH_4 атом углерода претерпевает sp^3 -гибридизацию.



У гибридированного атома углерода четыре sp^3 -гибридных облака. При взаимодействии с четырьмя атомами водорода образуется тетраэдрическая молекула CH_4 .

Ковалентная связь очень прочная. Прочность связи характеризуется энергией связи, т.е. количеством энергии, необходимой для разрыва связи. Энергия ковалентной связи больше 400 кДж/моль.

Вторым видом связи является ионная связь. Она образуется в том случае, когда разность электроотрицательностей взаимодействующих атомов превышает 1,9 единицы. В этом случае происходит переход электрона с оболочки одного атома на оболочку атома с большей электроотрицательностью. Образуются положительно и отрицательно заряженные ионы, которые удерживаются друг возле друга на определенном расстоянии при помощи электростатических сил. Ионная связь так же прочна, как и ковалентная. Энергия ионной связи близка к энергии ковалентной связи, т.е. больше 400 кДж/моль. Ион-

ные молекулы сильнополярные. Дипольный момент ионных молекул больше 10^{-29} Кл·м. Например, для молекулы KF $\mu=10^{-29}$ Кл·м.

Контрольные вопросы и задачи

26. а) Определите число связей в молекуле $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
б) Какова геометрическая форма иона PH_4^+ ?
в) Некоторые молекулы, имеющие полярные связи, в целом являются неполярными. Почему? Ответ обоснуйте. Приведите примеры таких молекул.
г) Определите число связей в молекулах KF, SiF_4 , OF_2 .
27. а) Определите число связей в молекуле CH_3COOH .
б) Определите тип гибридизации в молекуле BF_3 . Изобразите геометрическую структуру данной молекулы.
в) В какой из перечисленных молекул BeCl_4 , MgF_2 , CaBr_2 , SrI_2 связь элемент - галоген является наиболее полярной? Почему?
г) В какой из приведенных молекул O_2 , N_2 , Cl_2 имеется больше π -связей? Ответ обоснуйте.
28. а) Определите число связей в молекуле K_2SiO_3 .
б) Каковы геометрическая структура иона CO_3^{2-} и тип гибридизации углерода в этом ионе?
в) Ковалентный или ионный тип связи характерен в следующих соединениях: NaI , SO_2 , KF, CO_2 ? Ответ обоснуйте.
г) Одинаковое ли число σ - и π -связей в молекулах HCl , Cl_2 , O_2 , N_2 ?
29. а) Определите число связей в молекуле $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
б) Какова геометрическая конфигурация молекулы SrCl_2 ?
в) Почему молекулы Cl_2 и I_2 неполярны, а молекула ICl , состоящая из иода и хлора, полярна? Ответ обоснуйте.
г) Определите число связей в молекулах C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , H_2 .
30. а) Определите число связей в молекуле $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
б) Какова геометрическая конфигурация молекулы GeCl_4 ?
в) Одинакова ли степень полярности связи элемент - водород в следующих однотипных соединениях: NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 ? Ответ обоснуйте.
г) Объясните, почему при растворении HCl в воде образуются ионы, хотя связь в молекуле не ионная?
31. а) Определите число связей в молекуле Na_2HPO_4 .
б) Какова геометрическая форма молекулы CCl_4 ?

- в) В какой из перечисленных молекул CH_4 , HF , NH_3 , H_2O связь элемент - водород обладает наименьшей полярностью? Почему?
- г) Определите, в каких из перечисленных молекул O_2 , C_2H_4 , N_2 , NH_3 содержится π -связь.
32. а) Определите число связей в молекуле KClO_3 .
б) Какова геометрическая форма молекулы PH_3 ?
в) В какой из перечисленных молекул SrCl_2 , BCl_3 , AlCl_3 , SiCl_4 связь элемент - хлор обладает наибольшей полярностью? Почему?
г) Определите, в каких из перечисленных молекул BCl_3 , H_2S , NH_3 , I_2 имеется σ -связь, образованная перекрыванием только р-орбиталей.
33. а) Определите число связей в молекуле H_3PO_4 .
б) Какова геометрическая форма молекулы ZnCl_2 ?
в) В какой из перечисленных молекул NH_3 , SbH_3 , AsH_3 , PH_3 связь элемент - водород обладает наибольшей полярностью? Почему?
г) Определите, в каких из перечисленных молекул Cl_2 , C_2H_2 , N_2 , CH_4 имеется π -связь.
34. а) Определите число связей в молекуле $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.
б) Какова геометрическая форма молекулы CO_2 ?
в) В какой из перечисленных молекул PBr_3 , PCl_3 , PF_3 , PI_3 связь фосфор - галоген обладает наибольшей полярностью? Почему?
г) Определите, в каких из перечисленных молекул I_2 , C_2H_2 , N_2 , CH_4 отсутствует π -связь.
35. а) Определите число связей в молекуле NaHCO_3 .
б) Какова геометрическая форма молекулы H_2Se ?
в) В какой из перечисленных молекул Cl_2 , H_2O , SbCl_3 , NCl_3 связь между элементами обладает наибольшей полярностью? Почему?
г) Определите, в каких из перечисленных молекул Cl_2 , NO , O_2 , H_2O имеется π -связь.
36. а) Определите число связей в молекулах NH_3 и N_2O_5 .
б) Приведите пример соединений, в которых имелся бы следующий тип гибридизации: sp , sp^2 , sp^2d , sp^3 .
в) В какой из перечисленных молекул Na_2O , SO_3 , O_2 , SiO_2 , Al_2O_3 связь элемент - кислород характеризуется наибольшей ионностью? Почему?

- г) Определите, в каких из перечисленных молекул H_2S , NO , O_2 , N_2O отсутствует π -связь.
37. а) Определите число связей в молекуле KMnO_4 .
б) Какова геометрическая форма молекулы NF_3 ?
в) В какой из перечисленных молекул B_2O_3 , Al_2O_3 , HgO , CaO связь элемент - кислород обладает наибольшей ковалентностью? Почему?
г) Определите, в каких из перечисленных молекул H_2S , NO , O_2 , H_2O содержатся только σ -связи.
38. а) Определите число связей в молекуле $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
б) Какова геометрическая форма молекулы BF_3 ?
в) В какой из перечисленных молекул PbO_2 , CO_2 , SiO_2 , SnO_2 связь элемент - кислород обладает наибольшей полярностью? Почему?
г) Определите, в каких из перечисленных молекул Br_2 , Cl_2 , N_2 , NH_3 отсутствует π -связь.
39. а) Определите число связей в молекулах $\text{Cu}(\text{HSO}_4)_2$.
б) Какова геометрическая форма молекулы CH_4 ?
в) В какой из перечисленных молекул BeF_2 , MgCl_2 , CaBr_2 , SrI_2 связь металл - галоген обладает наибольшей полярностью? Почему?
г) Определите, в каких из перечисленных молекул I_2 , O_2 , NH_3 , NO присутствуют π -связи.
40. а) Определите число связей в молекуле K_2CrO_4
б) В каких из перечисленных молекул BH_3 , NH_3 , CH_4 , NO имеет место sp^3 -гибридизация?
в) Определите, существует ли среди приведенных галогенидов алюминия AlF_3 , AlI_3 , AlCl_3 , AlBr_3 хотя бы одно соединение с ионной химической связью. Ответ обоснуйте.
г) Определите число связей в следующих молекулах: MgCl_2 , H_2S , N_2 , BF_3 .
41. а) Определите число связей в молекуле $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.
б) Каков тип гибридизации в молекуле CF_4 ?
в) Можно ли определить, в какой из перечисленных молекул H_2S , H_2O , H_2Te , H_2Se связь элемент - водород имеет наибольший дипольный момент? Ответ обоснуйте.
г) В каких молекулах нет π -связи: MgCl_2 , CH_4 , H_2SO_4 , O_3 ?
42. а) Определите число связей в молекуле $(\text{Fe(OH})_2)_2\text{CO}_3$.

- б) Какова геометрическая конфигурация молекулы SbH_3 (показать на рисунке)?
- в) В какой из приведённых молекул MgI_2 , CaI_2 , SrI_2 , BaI_2 связь металла - йод обладает наибольшей полярностью? Почему?
- г) Определите число связей в молекулах CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 .
43. а) Определите число связей в молекулах H_2S , SO_2 .
- б) Во всех ли перечисленных молекулах SbF_3 , AsF_3 , NF_3 , PF_3 одинаковая геометрическая конфигурация молекул? Ответ обоснуйте.
- в) Определите, какие из приведённых молекул HC_1 , H_2O , CO_2 , HF имеют дипольный момент, равный нулю. Почему?
- г) В каких перечисленных молекулах N_2 , CH_4 , O_2 , C_2H_2 имеются σ -связи и нет π -связей?
44. а) Определите число связей в молекуле $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.
- б) Определите тип гибридизации азота в ионе NH_4^+ . Какова геометрическая конфигурация этого иона?
- в) В какой из перечисленных молекул B_2O_3 , Al_2O_3 , La_2O_3 , Ga_2O_3 связь элемента - кислород обладает наибольшей полярностью? Почему?
- г) Могут ли существовать в молекулах только одни π -связи? Ответ обоснуйте.
45. а) Определите число связей в молекуле $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$.
- б) Какова геометрическая структура молекулы BCl_3 ?
- в) Определите, в какой из перечисленных молекул LaCl_3 , BCl_3 , InCl_3 , AlCl_3 связь элемента - хлор обладает наибольшей полярностью. Почему?
- г) Определите все виды химической связи (ионная, ковалентная, донорно-акцепторная) в молекулах $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}_2[\text{PtF}_6]$.
46. а) Определите число связей в молекуле NaClO_4 .
- б) Какова геометрическая конфигурация молекулы CCl_4 ?
- в) В какой из перечисленных молекул LiF , NaCl , KBr , RbI наиболее ярко выражен ионный характер связи? Почему?
- г) Как известно, молекулы воды способны образовывать водородную связь. Почему? Будут ли образовывать водородную связь молекулы H_2Se ?
47. а) Определите число связей в молекуле CuSO_4 .
- б) Определите геометрическую форму молекулы PF_3 .
- в) Как известно, ионная связь может образовываться между щелочными катионами и анионами.

лочными металлами и галогенами. Определите, во всех ли галогенидах лития LiF, LiCl, LiBr, LiI, LiAt имеет место ионная связь. Ответ обоснуйте.

- г) Определите, имеется ли в перечисленных молекулах H₂O, CO, NO, O₂ π -связь. Ответ обоснуйте.
48. а) Определите число связей в молекуле NaH₂PO₄.
б) Какова геометрическая конфигурация молекулы SiF₄?
в) В какой из приведённых молекул SiCl₃, AlCl₃, CCl₄, GeF₄ связь элемент - галоген имеет наиболее выраженный полярный характер?
г) Определите число связей в молекулах Cl₂, CH₄, AlCl₃.
49. а) Определите число связей в молекуле HClO₂.
б) Какова геометрическая структура молекулы CaCl₂?
в) Определите, где более ионный характер связи в молекуле LiF или CsAt. Ответ обоснуйте.
г) Определите число связей в молекулах I₂, AlI₃, HCN.
50. а) Определите число связей в молекуле Na₂B₄O₇.
б) Какова геометрическая форма иона PH₄⁺?
в) Некоторые молекулы, имеющие полярные связи, в целом являются неполярными. Почему? Ответ обоснуйте. Приведите примеры таких молекул.
г) Определите число связей в молекулах KF, SiF₄, OF₂.
51. а) Определите число связей в молекулах N₂ и HNO₃.
б) Какова геометрическая форма молекулы NH₃?
в) В какой из перечисленных молекул CF₄, PF₅, SiF₄, SF₆ связь элемент - фтор наиболее полярна? Почему?
г) Определите, сколько связей в молекуле H₂S.
52. а) Определите число связей в молекулах H₂SO₅ и O₂.
б) Какова геометрическая форма молекулы H₂O?
в) В какой из перечисленных молекул PCl₃, NCl₃, SbCl₃, AsCl₃ связь элемент - хлор наиболее полярна? Почему?
г) Определите, сколько связей в молекуле NO₂.
53. а) Определите число связей в молекулах H₂S₂ и H₂S₂O₃.
б) Какова геометрическая форма молекулы CH₄?
в) В какой из перечисленных молекул PbS, CaS, H₂S, CS₂ связь характеризуется большей степенью ионности? Почему?
г) Определите, сколько связей в молекулах O₂, CuSO₄, NH₄Cl.
54. а) Определите число связей в молекуле NaHSO₃.

- б) Какова геометрическая форма молекулы BaCl_2 ?
 в) В какой из перечисленных молекул LiCl , PCl_3 , AlCl_3 , RbCl связь имеет наибольшую степень полярности? Почему?
 г) Определите, сколько связей в молекулах H_2O , H_2S , PH_3 ?
 55. а) Определите число связей в молекулах NO и HNO_2 .
 б) Какова геометрическая форма молекулы H_2S ?
 в) В какой из перечисленных молекул NH_3 , SbH_3 , AsH_3 , PH_3 связь элемент - водород наиболее полярна? Почему?
 г) Определите, в каких из перечисленных молекул O_2 , C_2H_4 , N_2 , NH_3 имеются только σ -связи и отсутствуют π -связи.

Тема 3. ЭКВИВАЛЕНТ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Эквивалентом (\mathcal{E}) называют реальную или условную частицу вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать один моль атомов водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или один моль электронов в окислительно-восстановительных процессах. Количество эквивалентов вещества обозначают $n_{\mathcal{E}}$.

Масса одного моля эквивалентов называется **молярной массой эквивалента (эквивалентной массой)**, обозначается $M_{\mathcal{E}}$ и измеряется в граммах на моль:

$$M_{\mathcal{E}} = m / n_{\mathcal{E}}.$$

В общем случае эквивалентная масса $M_{\mathcal{E}}$ определяется отношением молярной массы M к фактору эквивалентности $f_{\mathcal{E}}$

$$M_{\mathcal{E}} = M / f_{\mathcal{E}}.$$

Для газообразных веществ существует также и **молярный объем эквивалента (эквивалентный объем)** $V_{\mathcal{E}}$, который определяется как отношение молярного объема газа V_m к фактору эквивалентности вещества:

$$V_{\mathcal{E}} = V_m / f_{\mathcal{E}}.$$

Физический смысл эквивалентного объема заключается в том, что он показывает объем, занимаемый одним молем эквивалентов газообразного вещества.

Фактор эквивалентности сложных соединений определяется следующим образом:

а) фактор эквивалентности кислоты определяется ее основностью, т.е. числом атомов водорода в молекуле кислоты. Например

$f_{экв}$ (H_2SO_4) = N_{H^+} = 2, а M_e (H_2SO_4) = $98/2 = 49$ г/моль;

б) фактор эквивалентности основания определяется валентностью металла B_{Me} , образующего основание, или числом гидроксогрупп N_{OH^-} .

Например, $f_{экв}(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ = N_{OH^-} = 2 и $M_e(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ = $74/2 = 37$ г/моль;

в) фактор эквивалентности соли определяется произведением валентности металла B_{Me} на число его атомов в молекуле N_{Me} : $f_{экв} = N_{\text{Me}} \cdot B_{\text{Me}}$.

Например, $f_{экв}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$ = $N_{\text{Al}} \cdot B_{\text{Al}}$ = $2 \cdot 3 = 6$ и $M_e(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$ = $= 342/6 = 57$ г/моль.

Эквивалентную массу оксида $M_e(\text{оксида})$ можно определить по сумме эквивалентных масс элемента $M_e(\text{элемент})$ и кислорода $M_e(O)$:

$$M_e(\text{оксида}) = M_e(\text{элемента}) + M_e(O).$$

Например, эквивалентная масса CO_2 будет равна сумме эквивалентных масс углерода и кислорода: $M_e(\text{CO}_2)$ = $M_e(\text{C}) + M_e(\text{O})$ = $3 + 8 = 11$ г/моль.

Закон эквивалентов: вещества в химических реакциях взаимодействуют друг с другом и образуются в результате реакции в эквивалентных количествах. Математически закон эквивалентов выражается следующим образом:

$$\frac{m_1}{M_{\text{экв}1}} = \frac{m_2}{M_{\text{экв}2}} \text{ или } n_{\text{экв}A} = n_{\text{экв}B} = n_{\text{экв}C\dots} = n_{\text{экв}H},$$

где m_1 и m_2 - массы реагирующих веществ, г;

$M_{\text{экв}1}$ и $M_{\text{экв}2}$ - эквивалентные массы реагирующих веществ, г/моль.

Если в реакциях участвуют газы, их эквиваленты можно выражать при помощи эквивалентных объемов. В этом случае закон эквивалентов может быть записан:

$$\frac{V_0'}{V_{\text{экв}0}'} = \frac{V_0''}{V_{\text{экв}0}''},$$

где V_0' и V_0'' - объемы реальных газов, взятых при нормальных условиях, л;

$V_{\text{экв}0}'$ и $V_{\text{экв}0}''$ - эквивалентные объемы этих газов, л/моль.

Нормальные условия (н.у.):

$$P_0 = 760 \text{ мм рт. ст.} = 101,3 \text{ кПа} = 1 \text{ атм}, T_0 = 273 \text{ К.}$$

Если одно из реагирующих веществ находится в твердом состоянии, а второе в газообразном, то закон эквивалентов можно выразить формулой

$$\frac{m}{M_e} = \frac{V_0}{V_{e0}},$$

где m - масса твердого вещества; M_e - его эквивалентная масса; V_0 - объем газа при нормальных условиях; V_{e0} - его эквивалентный объем.

Задача 1. При взаимодействии 0,2 г металла с кислотой выделилось 67,6 мл водорода, измеренного при нормальных условиях. Определить эквивалентную массу металла.

Решение. $V_e(H_2) = V_m/f_{e\text{кв}} = 22,4/2 = 11,2$ л/моль.

$$M_e(\text{Me}) = \frac{m_{\text{Me}} \cdot V_e(H_2)}{V_0} = \frac{0,2 \cdot 11,2}{0,0676} = 33,1 \text{ г/моль.}$$

Задача 2. При восстановлении 1,6 г монооксида некоторого металла водородом образовалось 0,36 г воды. Определите эквивалентную массу металла и химическую формулу оксида.

Решение. Определим эквивалентную массу оксида ($M_{\text{эок}}$), используя математическое выражение закона эквивалентов и учитывая, что эквивалентная масса воды равна сумме эквивалентных масс водорода и кислорода, т. е. 9 г/моль:

$$\frac{m_{\text{ок}}}{m_{H_2O}} = \frac{M_{\text{эок}}}{M_{H_2O}}, \text{ откуда } M_{\text{эок}} = \frac{m_{\text{ок}} \cdot M_{H_2O}}{m_{H_2O}} = \frac{1,6 \cdot 9}{0,36} = 40 \text{ г/моль.}$$

Эквивалентная масса металла равна разности между эквивалентной массой оксида и эквивалентной массой кислорода:

$$M_e(\text{Me}) = M_e(\text{Оксида}) - M_e(O) = 40 - 8 = 32 \text{ г/моль.}$$

Судя по составу оксида (MeO), степень окисления металла в нем равна двум. Тогда находим атомную массу металла:

$$A_r = M_e(\text{Me}) \cdot B = 32 \cdot 2 = 64 \text{ г/моль.}$$

Это медь ($A_{\text{Cu}} = 63,5 \approx 64$). Следовательно, формула оксида CuO .

Задача 3. На нейтрализацию 0,943 г фосфористой кислоты H_3PO_3 израсходовано 1,291 г КОН. Вычислите эквивалентную массу H_3PO_3 , её основность и составьте уравнение данной реакции.

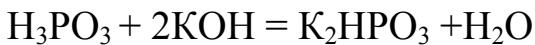
Решение. Согласно закону эквивалентов имеем

$$\frac{m_{H_3PO_3}}{m_{\text{кон}}} = \frac{M_{H_3PO_3}}{M_{\text{екон}}}, \text{ но } M_e(\text{KOH}) = M_{\text{кон}} = 56 \text{ г/моль,}$$

поэтому $M_e(\text{H}_3\text{PO}_3) = 0,943 \cdot 56 / 1,291 = 40,9 \text{ г/моль.}$

Молекулярная масса кислоты $M_r(H_3PO_3) = 82$ г/моль, следовательно, в данной реакции она двухосновна: основность $H_3PO_3 = M_r/M_o = 82/40,9 \approx 2$.

Таким образом, уравнение данной реакции



Контрольные вопросы и задачи

56. а) Сколько литров кислорода вступит в реакцию с 0,5 эквивалентами магния? Сколько эквивалентов оксида образовалось?
- б) В каком объёме 10%-ного раствора H_2SO_4 содержится столько же эквивалентов, сколько их в 100 мл 0,5 М раствора HCl ?
- в) Некоторый элемент образует кислородное соединение, содержащее 31,50 % кислорода. Вычислите эквивалентную массу этого элемента.
57. а) Сколько эквивалентов $Ca(OH)_2$ вступит в реакцию с 150 мл 0,1 М раствора HNO_3 ?
- б) Определите эквивалент двухвалентного металла, если из 48,15 г его оксида можно получить 88,65 г нитрата?
- в) Некоторое количество оксида серебра (I) при разложении образовало 2,158 г металла, причём выделилось 0,16 г кислорода. Вычислите эквивалент металла.
58. а) Сколько эквивалентов H_3PO_4 вступит в реакцию с 29 г $Ca(OH)_2$?
- б) В каком количестве $Ba(OH)_2$ содержится столько эквивалентов, сколько в 120 г $NaOH$?
- в) На нейтрализацию 100 мл H_2SO_4 израсходовано 2,14 г KOH . Сколько эквивалентов кислоты содержалось в растворе?
59. а) Сколько граммов ортофосфорной кислоты вступит в реакцию с 0,2 эквивалентами $Ca(OH)_2$, если образуется средняя соль?
- б) В каком количестве $NaOH$ содержится столько же эквивалентов, сколько в 250 мл 0,5 М раствора KOH ?
- в) 27,28 г двухвалентного металла вытеснили из кислоты 10 л водорода при 18° С и 760 мм рт. ст. Вычислите атомную массу металла. Назовите металл.
60. а) Сколько эквивалентов щёлочи вступит в реакцию с 20 г $FeSO_4$?
- б) В каком количестве $NaOH$ содержится столько же эквивалентов, сколько в 40 г KOH ?

- в) При восстановлении водородом 2,68 г оксида металла до чистого металла образовалось 0,648 г H_2O . Вычислите эквивалент металла.
61. а) Сколько граммов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вступит в реакцию с 100 мл 10%-ного раствора H_2SO_2 ?
б) В каком количестве $\text{Mg}(\text{OH})_2$ содержится столько же эквивалентов, сколько в 50 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$?
в) 0,864 г металла при взаимодействии с хлором образуют 1,148 г хлорида. Вычислите эквивалентную массу металла.
62. а) Сколько эквивалентов кислоты останутся нейтрализованными при смешивании 100 мл 0,5 М раствора H_2SO_4 и 500 мл 0,5 М раствора NaOH ?
б) Сколько 0,5 М раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ можно получить из 0,3 эквивалента этого гидроксида?
в) Определите эквивалент металла, если при сгорании 10 г этого металла образуется 18,88 г его оксида?
63. а) Сколько эквивалентов H_2SO_4 вступит в реакцию с 4,24 г карбоната натрия?
б) Определите эквивалент Ag , если известно, что при нагревании его оксида до полного разложения масса оксида уменьшилась на 6,9 %?
в) В каком количестве 10%-ного раствора H_2SO_4 (1,07 г/мл) содержится столько же эквивалентов, сколько содержат 0,5 моля H_2SO_4 ?
64. а) Сколько эквивалентов H_2SO_4 вступит в реакцию с 20 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$?
б) В каком количестве KOH содержится столько же эквивалентов, сколько в 60 г NaOH ?
в) После обработки нитратом серебра 0,986 г хлорида металла образовалось 1,732 г AgCl . Вычислите эквивалент металла.
65. а) Сколько эквивалентов H_2SO_4 нужно израсходовать на нейтрализацию 150 мл 0,1 М раствора KOH ?
б) 4,086 г металла вытесняют из кислоты 1,4 л водорода (н.у.). Эта же масса данного металла вытесняет 12,95 г свинца из раствора его соли. Вычислите эквивалент свинца.
в) Сколько литров кислорода вступит в реакцию с 2,4 г магния?
66. а) Сколько эквивалентов кислоты вступит в реакцию с 6,36 г карбоната натрия?

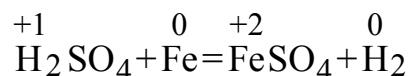
- б) В каком количестве $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ содержится столько же эквивалентов, сколько в 156 г $\text{Al}(\text{OH})_3$?
- в) Вычислить эквивалент цинка, если 1,168 г его вытеснили из кислоты 438 мл водорода, измеренного при 17 °C и давлении 750 мм рт. ст.
67. а) Сколько эквивалентов кислоты вступит в реакцию с 100 мл 0,2 М раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$?
- б) При восстановлении 5,1 г оксида металла (III) образовалось 2,7 г воды. Определите эквивалент металла.
- в) При взаимодействии 3,8 г металла с серой образовалось 10 г сульфида. Определите эквивалент металла, если эквивалент серы равен 16.
68. а) Сколько эквивалентов H_3PO_4 вступят в реакцию с 150 мл 0,3 М раствора KOH , если образуется средняя соль?
- б) Сколько эквивалентов соли образуется при реакции?
- в) 1 г четырёхвалентного металла соединяется с 0,27 г кислорода. Назовите металл.
69. а) Сколько эквивалентов соли образуется при взаимодействии 150 мл 0,5 М раствора H_2SO_4 с эквивалентным количеством NaOH ?
- б) Определите эквивалент двухвалентного металла, если 1,168 г его вытесняют из HCl 438 мл водорода, измеренного при 20 °C и давлении 740 мм рт. ст. Назовите металл.
- в) Сколько эквивалентов щёлочи NaOH останется нейтрализованными при смешивании 100 мл 0,5 М раствора H_2SO_4 и 500 мл 0,5 М раствора NaOH ?
70. а) Каким количеством эквивалентов $\text{Ba}(\text{OH})_2$ можно заменить 250 мл 0,5 М раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$?
- б) В каком объёме 0,5 М раствора H_2SO_4 содержится столько же эквивалентов серной кислоты, сколько их в 250 мл 0,2 М раствора HNO_3 ?
- в) Эквивалентная масса хлора равна 35,5 г/моль. Атомная масса меди равна 63,5 г/моль. Эквивалентная масса хлорида меди равна 99,5 г/моль. Установите формулу хлорида меди.
71. а) Сколько эквивалентов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вступит в реакцию с 80 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$?
- б) В каком количестве CuSO_4 содержится столько же эквивалентов, сколько их в 500 мл 0,5 М раствора $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

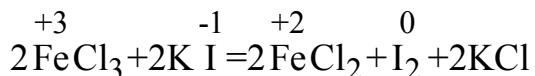
- в) 1 г некоторого металла соединяется с 8,89 г брома и с 1,78 г серы. Найдите эквивалентные массы брома и металла, если эквивалентная масса серы равна 16 г/моль.
72. а) Сколько эквивалентов железа вступит в реакцию с 500 мл 2 М раствора CuSO_4 ?
б) В каком количестве КОН содержится столько же эквивалентов, сколько их в 250 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$?
в) Мышьяк образует 2 оксида, из которых один содержит 65,2 % (масс.) As, а другой - 75,7 % (масс.) As. Определите эквивалентные массы мышьяка в обоих случаях.
73. а) Сколько эквивалентов Zn прореагируют со 150 мл 16%-ного раствора HCl (1,08 г/мл)?
б) Каким количеством эквивалентов HCl можно заменить 200 мл 0,5 М раствора H_2SO_4 ?
в) На восстановление 1,68 г оксида металла израсходовано 883 мл водорода при нормальных условиях. Вычислите эквивалентные массы оксида и металла.
74. а) Определите число эквивалентов магния, способных прореагировать с 50 мл 10%-ного раствора H_2SO_4 (1,06 г/мл).
б) Каким количеством эквивалентов КОН можно заменить для реакции нейтрализации 250 мл 1 М раствора NaOH?
в) 1,6 г кальция и 5,2 г цинка вытесняют из кислоты одинаковое количество водорода. Вычислите эквивалентную массу цинка, зная, что эквивалентная масса кальция равна 20 г/моль.
75. а) Сколько эквивалентов КОН будет израсходовано на нейтрализацию 150 мл 0,5 М раствора H_2SO_4 ?
б) Каким количеством эквивалентов H_2SO_4 можно заменить 500 мл 0,5 М раствора HCl? Сколько при этом потребуется 10%-ного раствора H_2SO_4 (1,06 г/мл)?
в) При взаимодействии 5,95 г некоторого вещества с 2,75 г хлороводорода получилось 4,4 г соли. Вычислите эквивалентные массы вещества и образовавшейся соли.
76. а) Сколько эквивалентов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ будет нейтрализовано 0,8 М раствора HCl?
б) Сколько эквивалентов кислой соли K_2HPO_4 образуется при взаимодействии 250 мл 0,5 М раствора КОН с ортофосфорной кислотой?

- в) Для растворения 16,8 г металла потребовалось 14,7 г серной кислоты. Определите эквивалентную массу металла и объём выделившегося водорода (при 20 °C и давлении 740 мм рт. ст.).
77. а) Каким объёмом 0,5 М раствора H_2SO_4 можно заменить 0,5 эквивалента соляной кислоты?
- б) Серная и ортофосфорная кислоты имеют одинаковую молярную массу. Каково отношение масс этих кислот, пошедших на нейтрализацию одного и того же количества щёлочи, если образовались соответственно сульфат и дигидроортофосфат?
- в) Эквивалентная масса металла в 2 раза больше, чем эквивалентная масса кислорода. Во сколько раз масса оксида больше массы металла?
78. а) Сколько эквивалентов HCl будет нейтрализовано 200 мл 10%-ного раствора KOH (1,08 г/мл)?
- б) Каким количеством граммов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ можно заменить 0,5 эквивалента NaOH ?
- в) На осаждение хлора, содержащегося в 6,66 г соли, израсходовано 10,88 г AgNO_3 . Вычислите эквивалентную массу соли.
79. а) Сколько эквивалентов соли образуется при взаимодействии H_2SO_4 с 500 мл 1 М раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$?
- б) Каким количеством граммов алюминия можно заменить 0,2 эквивалента магния в реакции взаимодействия с соляной кислотой?
- в) Рассчитайте эквивалентную массу металла, если при взаимодействии 1,44 г металла с хлором получено 56,4 г соли. Эквивалентную массу хлора принять равной 35,45 г/моль.
80. а) Определите число эквивалентов соли, содержащихся в 300 мл 0,5 М раствора K_3PO_4 .
- б) Каким количеством эквивалентов H_2SO_4 можно заменить 200 мл 10%-ного раствора HCl (1,05 г/мл)?
- в) При нагревании 40,12 г металла было получено 43,12 г оксида. Определите эквивалентную массу металла.

Тема 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

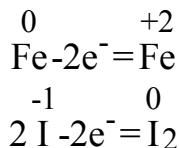
Окислительно-восстановительными называют реакции, которые протекают с изменением степеней окисления атомов, например:





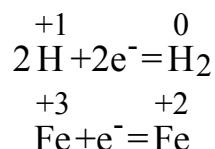
В первом примере степень окисления меняют водород и железо, во втором - железо и йод. Протекание окислительно-восстановительных реакций и, следовательно, изменение степеней окисления атомов обусловлены переходом электронов от одних веществ к другим.

Окисление - это процесс отдачи электронов веществами, например



При окислении происходит увеличение степени окисления атомов. Вещества, которые в процессе химической реакции отдают электроны, называются *восстановителями*. В приведенных выше примерах металлическое железо и йодид калия (или Γ^1) являются восстановителями. Таким образом, в ходе реакций восстановители окисляются.

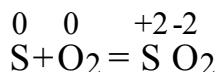
Восстановление - процесс присоединения веществами электронов



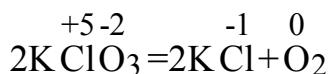
При восстановлении происходит уменьшение степени окисления атомов. Вещества, которые принимают электроны, называются *окислителями*. В приведенных примерах окислителями являются серная кислота (или водород H^{+1}) и хлорид железа (III) (или Fe^{+3}).

В любой окислительно-восстановительной реакции есть вещества, которые отдают и принимают электроны, т. е. процессы окисления и восстановления всегда сопутствуют друг другу.

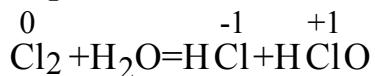
Все окислительно-восстановительные реакции подразделяются на три типа. В ходе *межмолекулярных реакций* степень окисления меняют атомы, входящие в состав различных исходных веществ, например



При *внутримолекулярных* реакциях атомы, меняющие степень окисления, входят в состав одного соединения (иногда это атомы одного элемента в различных степенях окисления), например



В реакциях *диспропорционирования* атомы одного элемента в определенной степени окисления являются как окислителями, так и восстановителями, например



Многие вещества в химических реакциях наиболее часто проявляют восстановительные свойства, другие вещества — окислительные. Так, к типичным восстановителям относятся металлы, водород, бескислородные кислоты H_2S , HCl , HBr , HI и их соли, соли железа (II) и некоторых других металлов в низших степенях окисления. Окислительные свойства проявляют галогены, кислород, серная кислота, перманганат калия KMnO_4 , дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, хромат калия KCrO_4 и многие другие вещества.

Некоторые вещества в зависимости от условий протекания реакции и от тех веществ, с которыми они реагируют, могут проявлять свойства как окислителей, так и восстановителей.

В зависимости от среды реакции могут образовываться различные продукты, т.е. от среды зависит, как изменяются степени окисления окислителя и восстановителя.

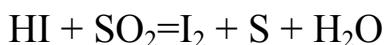
Если реакция протекает в присутствии кислоты, то среда кислая. В этом случае чаще всего степень окисления окислителя понижается до минимальной, а степень восстановителя повышается до максимальной. Но если восстановителем является неметалл, то степень окисления в результате реакции чаще всего останавливается на нуле.

Если реакция протекает в присутствии щелочи, то среда щелочная. Степень окисления, как правило, изменяется до ближайшей.

Если реакция протекает в присутствии воды или пероксида водорода, то среда нейтральная, и если возможно, то происходит изменение степени окисления на две единицы.

Необходимо помнить, что при протекании окислительно-восстановительной реакции в растворах практически невозможно получить металлы и их оксиды как продукты реакции, за исключением серебра, золота, платины и оксида марганца(IV).

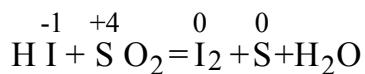
Задача. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме



Решение. Подбор коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций проводят используя метод электронного

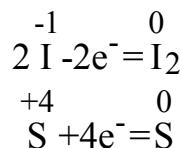
баланса. Этот метод основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных и конечных веществах.

Указываем степень окисления тех атомов, которые ее меняют:

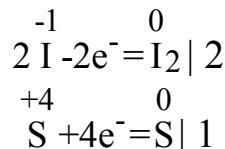


Степень окисления йода в ходе реакции повышается, серы - понижается. Следовательно, либо I^1 , либо HI является восстановителем, S^{+4} или SO_2 - окислителем.

Составляем электронные уравнения получения I_2^0 из I^1 и S^0 из S^{+4} :

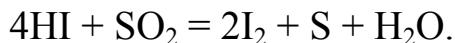


Так как число электронов, отданных восстановителем, должно быть равным числу электронов, принятых окислителем, надо каждое полученное электронное уравнение умножить на соответствующий коэффициент. В нашем примере первое электронное уравнение умножаем на второе, второе - на первое:



Отсюда следует, что в уравнении реакции при веществе, содержащем I^1 , должен быть коэффициент $2 \cdot 2 = 4$, при $\text{I}_2^0 - 2$, при S^{+4} и $\text{S}^0 - 1$.

Подставляем найденные коэффициенты в схему реакции



Последний коэффициент (перед водой) находим, подсчитав число атомов водорода в правой и левой частях. Окончательно получаем



Проверяем правильность написания уравнения. Для этого подсчитываем число атомов серы, кислорода, водорода и йода в правой и левой частях уравнения. Число атомов каждого вида в обеих частях должно быть одинаковым, тогда уравнение написано верно. Обычно для проверки бывает достаточно подсчитать число атомов какого-либо одного элемента, например кислорода.

Контрольные вопросы и задачи

Напишите уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций. Определите, какое вещество является окислителем и восстано-

вителем, какое вещество создает среду. Укажите степень окисления элемента окислителя и восстановителя, определите, сколько электронов отдает восстановитель и принимает окислитель. Уравняйте коэффициенты в уравнениях реакций.

81. а) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) =
б) $\text{Si} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 +$
в) $\text{NaI} + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
82. а) $\text{C} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) = $\text{CO}_2 +$
б) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} =$
в) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
83. а) $\text{Zn} + \text{HNO}_3$ (очень разб.) =
б) $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} =$
в) $\text{PH}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_3\text{PO}_4 +$
84. а) $\text{P} + \text{HNO}_3$ (разб.) + $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 +$
б) $\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
в) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
85. а) $\text{Al} + \text{HNO}_3$ (разб.) =
б) $\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
в) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
86. а) $\text{S} + \text{HNO}_3$ (конц.) = $\text{H}_2\text{SO}_4 +$
б) $\text{Mn(OH)}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} = \text{MnO}_2 +$
в) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 =$
87. а) $\text{P} + \text{HNO}_3$ (конц.) = $\text{H}_3\text{PO}_4 +$
б) $\text{K}_2\text{S} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
в) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} =$
88. а) $\text{I}_2 + \text{HNO}_3$ (конц.) = $\text{HIO}_3 +$
б) $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
в) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) =
89. а) $\text{Cu} + \text{HNO}_3$ (разб.) =
б) $\text{KCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH} =$
в) $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
90. а) $\text{Cu} + \text{HNO}_3$ (конц.) =
б) $\text{NaCrO}_2 + \text{I}_2 + \text{NaOH} =$
в) $\text{Al} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
91. а) Zn (порошок) + $\text{H}_2\text{SO}_4 =$
б) $\text{KCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$

- в) $\text{HI} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HIO}_3 +$
 92. а) $\text{Mg} + \text{HNO}_3$ (разб.) =
 б) $\text{SO}_2 + \text{HC1O} + \text{H}_2\text{O} = \text{HC1} +$
 в) $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} =$
 93. а) Zn (порошок) + H_2SO_4 (конц.) =
 б) $\text{K}_2\text{CrO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
 в) $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3$ (конц.) + $\text{H}_2\text{SO}_4 =$
 94. а) $\text{Sb} + \text{HNO}_3$ (конц.) = $\text{Sb}_2\text{O}_5 +$
 б) $\text{Zn} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
 в) $\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
 95. а) $\text{Al} + \text{HNO}_3$ (очень разб.) =
 б) $\text{MnSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} =$
 в) $\text{NaI} + \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
 96. а) $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) =
 б) $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 +$
 в) $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{NaOH} =$
 97. а) $\text{Bi} + \text{HNO}_3$ (конц.) = $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 +$
 б) $\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) =
 в) $\text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
 98. а) $\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
 б) $\text{MnO}_2 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
 в) $\text{Fe} + \text{HNO}_3$ (разб.) =
 99. а) $\text{CuS} + \text{HNO}_3$ (конц.) =
 б) $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
 в) $\text{MnSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} =$
 100. а) $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$ (конц.) = $\text{H}_3\text{AsO}_4 +$
 б) $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
 в) $\text{FeCl}_3 + \text{HI} =$
 101. а) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ (конц.) =
 б) $\text{FeSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
 в) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Cl}_2 =$
 102. а) $\text{Sn} + \text{HNO}_3$ (разб.) =
 б) $\text{NaNO}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
 в) $\text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} =$
 103. а) $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3$ (конц.) =
 б) $\text{MnO}_2 + \text{O}_2 + \text{KOH} =$
 в) $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
 104. а) $\text{Co} + \text{HNO}_3$ (разб.) =

- б) $\text{Fe(OH)}_2 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} =$
 в) $\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KOH} =$
105. а) $\text{Zn} + \text{HNO}_3$ (разб.) =
 б) $\text{KMnO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
 в) $\text{Pt} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} = \text{H}_2[\text{PtCl}_6] +$

Тема 5. РАСТВОРЫ

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТАЦИИ РАСТВОРОВ

Содержание вещества в растворе, отнесенное к массе или объему растворителя или раствора, называют *концентрацией раствора*.

Рассмотрим наиболее употребляемые способы выражения концентрации раствора.

Массовая доля $\omega(X)$ – это отношение массы растворенного вещества X к общей массе раствора.

Массовую долю обычно выражают в долях от единицы

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(\text{р-па})}$$

или в процентах

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(\text{р-па})} \cdot 100 \%,$$

где ω – массовая доля растворенного вещества X ; $m(X)$ – масса растворенного вещества; $m(\text{р-па})$ – общая масса раствора.

Задача 1. Определите массовую долю (в %) KOH в растворе, если KOH массой 40 г растворен в воде массой 160 г.

Решение. Общая масса раствора KOH равна

$$m(\text{р-па}) = m(\text{KOH}) + m(\text{H}_2\text{O}).$$

Подставляя известные величины в формулу, получаем:

$$\omega(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{m(\text{р-па})} \cdot 100 \% = \frac{40}{200} \cdot 100 \% = 20 \ %.$$

Задача 2. Определите массовую долю (в процентах) хлорида натрия, полученного при смешении двух растворов хлорида натрия массой 120 г с массовой долей NaCl 40 % и массой 200 г с массовой долей NaCl 15% .

Решение. Определяем массу хлорида натрия в 120 г раствора с массовой долей NaCl 40 %:

$$m(\text{NaCl}) = \frac{\omega \cdot m(\text{p-pa})}{100 \%} = \frac{40 \% \cdot 120}{100 \%} = 48 \text{ г.}$$

Определяем массу хлорида натрия в 200 г раствора с массовой долей NaCl 15 %:

$$m(\text{NaCl}) = \frac{15 \% \cdot 200}{100 \%} = 30 \text{ г.}$$

Общая масса раствора $m(\text{p-pa}) = 120 \text{ г} + 200 \text{ г} = 320 \text{ г.}$

Общая масса растворенного вещества $m(\text{NaCl}) = 48 \text{ г} + 30 \text{ г} = 78 \text{ г.}$

Следовательно, массовая доля хлорида натрия в растворе, %:

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{78}{320} \cdot 100 \% = 24,4 \text{ \%}.$$

Молярная концентрация C_M – отношение количества вещества $v(X)$ (моль), содержащегося в растворе, к объему этого раствора V , л:

$$C_M = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V}, \text{ так как } v = \frac{m}{M}, \text{ то } C_M = \frac{v(X)}{V}.$$

Для обозначения молярной концентрации используют символ "M".

Задача 3. Вычислите молярную концентрацию раствора NaOH, 500 мл которого содержит 1 г NaOH.

Решение

1-й способ

$$C_M(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH}) \cdot V} = \frac{1 \text{ г}}{40 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л}} = 0,05 \text{ моль/л, или } 0,05 \text{ М.}$$

2-й способ

В 0,5 л раствора гидроксида натрия содержится 1 г NaOH, в 1 л раствора гидроксида натрия содержится x г NaOH,

$$x = \frac{1 \text{ л} \cdot 2 \text{ г}}{0,5 \text{ л}} = 2 \text{ г.}$$

Вычисляем молярную концентрацию:

в 1 л 1 М раствора NaOH содержится 40 г NaOH,

в 1 л x М раствора NaOH содержится 2 г NaOH,

$$x = \frac{1 \text{ М} \cdot 2 \text{ г}}{40 \text{ г}} = 0,05 \text{ М.}$$

Нормальная, или эквивалентная, концентрация C_H – отношение количества вещества в молях эквивалента (в молях), содержащегося в растворе, к объему этого раствора, л:

$$C_H = \frac{m(X)}{M_e(X) \cdot V}.$$

Для обозначения нормальной концентрации эквивалента используют обычно символ "н".

Задача 4. Определите нормальную концентрацию фосфорной кислоты, если в 0,3 л раствора содержится 12 г H_3PO_4 .

Решение

$$C_H = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M_{\text{Э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V} = \frac{12}{32,67 \cdot 0,3} = 1,22 \text{ моль/л, или } 1,22 \text{ н.,}$$

$$\text{где } M_{\text{Э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{3} = \frac{98}{3} = 32,67 \text{ г/моль.}$$

Задача 5. На нейтрализацию 50 см^3 раствора кислоты израсходовано 25 см^3 0,5 н. раствора щелочи. Чему равна нормальность кислоты?

Решение

Так как вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных количествах, то растворы равной нормальности реагируют в разных объемах. При разных нормальностях объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям, т.е.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{H_2}}{C_{H_1}} \text{ или } V_1 \cdot C_{H_1} = V_2 \cdot C_{H_2},$$

$$50 \cdot C_{H_1} = 25 \cdot 0,5, \text{ откуда } C_{H_1} = \frac{25 \cdot 0,5}{50} = 0,25 \text{ н.}$$

Задача 6. Рассчитайте процентную концентрацию 0,5 М раствора сульфата магния плотностью $\rho = 1,13 \text{ г/мл}$.

Решение. Масса растворенного вещества:

$$m_{\text{MgSO}_4} = 0,5 \cdot M_{\text{MgSO}_4} = 0,5 \cdot 120 = 60 \text{ г.}$$

Масса раствора

$$m_{\text{р-па}} = V \cdot \rho = 1000 \text{ мл} \cdot 1,13 \text{ г/мл} = 1130 \text{ г.}$$

Следовательно, процентная концентрация раствора равна

$$\omega = (m_{\text{MgSO}_4} \cdot 100) / m_{\text{р-па}} = 600 / 113 = 5,3 \text{ %.}$$

Задача 7. Смешали 3 л 0,1 М раствора H_3PO_4 с 2 л 9%-ного раствора этой кислоты плотностью $1,05 \text{ г/см}^3$. Вычислите нормальность полученного раствора.

Решение. Исходя из того что искомая величина определяется числом моль эквивалентов H_3PO_4 , содержащихся в 1 л раствора, подсчитаем общую массу кислоты в 5 л полученного раствора:

$$m_{H_3PO_4} = C_M \times M_{H_3PO_4} \cdot V_1 + V_2 \cdot \rho \times \omega = (3 \text{ л} \cdot 0,1 \text{ моль/л} \cdot 98 \text{ г/моль}) + \\ + (2000 \text{ мл} \cdot 1,05 \text{ г/мл} \cdot 0,09) = 218,4 \text{ г.}$$

Нормальность раствора

$$C_n H_3PO_4 = \frac{m_{H_3PO_4}}{M_{\text{Э}H_3PO_4} \cdot V_{\text{общ}}} = \frac{218,4}{32,7 \cdot 5} = 1,34 \text{ моль/л,}$$

$$\text{где } M_{\text{Э}}(H_3PO_4) = \frac{M(H_3PO_4)}{3} = \frac{98}{3} = 32,67 \text{ г/моль.}$$

Задача 8. Какой объем 1 н. раствора H_2SO_4 можно приготовить из 259 мл 70%-ного раствора этой кислоты плотностью 1,62 г/мл? Какой объем воды для этого понадобится?

Решение. Определим сначала массу H_2SO_4 в 259 мл данного раствора:

$$m_{H_2SO_4} = V_1 \cdot \rho \cdot \omega = 259 \text{ мл} \cdot 1,62 \text{ г/мл} \cdot 0,7 = 293,7 \text{ г.}$$

Из формулы нормальности раствора определяем объем:

$$V_2 = \frac{m_{H_2SO_4}}{C_H \cdot M_{\text{Э}H_2SO_4}} = \frac{293,7}{1 \cdot 49} = 5,994 \text{ л,}$$

$$\text{где } M_{\text{Э}H_2SO_4} = \frac{M_{H_2SO_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль.}$$

Далее определяем объем воды, который потребуется прибавить:

$$V_{H_2O} = V_2 - V_1 = (5994 - 259) = 5735 \text{ мл.}$$

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Разбавленные растворы неэлектролитов обладают рядом свойств (*коллигативные свойства*), количественное выражение которых зависит только от числа находящихся в растворе частиц растворенного вещества и количества растворителя. Некоторые коллигативные свойства растворов используются для определения молекулярной массы растворенного вещества.

Зависимость этих свойств от концентрации выражается уравнениями.

1. Понижение давления пара растворителя над раствором, Δp (закон Рауля)

$$p_1 = N_1 \cdot p_0; \Delta p = p_0 - p_1 = N_2 \cdot p_0 = p_0 \frac{n_2}{n_1+n_2},$$

где p_1 - парциальное давление насыщенного пара над чистым раствором; p_0 - давление насыщенного пара над чистым растворителем; N_1 – мольная доля растворителя; N_2 – мольная доля растворенного вещества; n_1 – количество растворителя; n_2 – количество растворенного вещества.

2. Понижение температуры кристаллизации раствора, $\Delta t_{\text{крист}}$

$$\Delta t_{\text{крист}} = Km,$$

где K – криоскопическая постоянная растворителя; m – молярная концентрация растворенного вещества.

3. Повышение температуры кипения раствора, $\Delta t_{\text{кип}}$

$$\Delta t_{\text{кип}} = Em,$$

где E – эбулиоскопическая постоянная растворителя.

4. Осмотическое давление, P , кПа:

$$P = C_M RT,$$

где C_M – молярная концентрация; R – газовая постоянная $8,31 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$; T - температура, К.

Ниже приведены значения криоскопических и эбулиоскопических постоянных некоторых растворителей (табл. 1).

Таблица 1

Растворитель	K	E
Вода	1,86	0,52
Бензол	5,1	2,57
Этиловый спирт	-	1,16
Диэтиловый эфир	1,73	2,02

Рассмотрим примеры решения задач с использованием приведенных соотношений.

Задача 1. При 25°C давление насыщенного пара воды составляет $3,166 \text{ кПа}$ ($23,75 \text{ мм рт. ст.}$). Найти при той же температуре давление насыщенного пара над $5\%-ным$ водным раствором карбамида (мочевины) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Решение. Для расчета по формуле $p_1 = N_1 p_0$ нужно вычислить мольную долю растворителя N_1 . В 100 г содержится 5 г карбамида (мольная масса 18,02 г/моль). Количество воды и карбамида соответственно равны:

$$n_1 = 95/18,02 = 5,272 \text{ моль};$$

$$n_2 = 5/60,05 = 0,083 \text{ моль}.$$

Находим мольную долю воды:

$$N_1 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{5,272}{5,272 + 0,083} = \frac{5,272}{5,355} = 0,985.$$

Следовательно,

$$p_1 = 0,985 \cdot 3,166 = 3,119 \text{ кПа (или 23,31 мм рт. ст.)}.$$

Задача 2. Рассчитайте давление насыщенного пара бензола над раствором нафтилина $C_{10}H_8$ в бензole при 40°C , если в 400 г раствора содержится 128 г нафтилина, а давление насыщенного пара чистого бензола при указанной температуре равно 24144,6 Па.

Решение. Для решения задачи следует применить закон Рауля

$$p_1 = N_1 \cdot p_0; \Delta p = p_0 - p_1 = N_2 \cdot p_0 = p_0 \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

где p_1 – искомое давление насыщенного пара бензола над раствором; p_0 – давление насыщенного пара чистого бензола, N_1 – мольная доля растворителя (бензола).

Молярная масса нафтилина $M(C_{10}H_8) = 128$ г/моль. Следовательно, число моль нафтилина в растворе: $n(C_{10}H_8) = 128/128 = 1$ моль; молярная масса бензола $M(C_6H_6) = 78$ г/моль, а число моль бензола в растворе: $n(C_6H_6) = (400-128)/78 = 3,49$. Найдем мольную долю N_1 бензола в данном растворе:

$$N_1 = \frac{n(C_6H_6)}{n(C_{10}H_8) + n(C_6H_6)} = \frac{3,49}{1 + 3,49} = 0,78.$$

Откуда искомое давление $p_1 = 24144,6 \cdot 0,78 = 18832,8$ Па.

$$p_1 = 0,985 \cdot 3,166 = 3,119 \text{ кПа (или 23,31 мм рт. ст.)}.$$

Контрольные вопросы и задачи

106. а) Рассчитайте, сколько граммов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для приготовления 650 мл 0,3 н. раствора CuSO_4 .
б) Определите массовый процент раствора КJ, если 25 г этой соли растворено в 340 мл воды.
в) Каково давление паров растворителя над паром, содержащим 0,2 моль неэлектролита в 450 г воды при 20°C ?
107. а) Рассчитайте, сколько граммов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для приготовления 0,5 л 0,3 н. раствора CuSO_4 .
б) Вычислите массовый процент раствора, полученного при растворении 15 г NaCl в 275 г воды.

- в) Чему равно давление паров растворителя над раствором, содержащим 46 г глицерина $C_3H_5(OH)_3$ в 900 г воды при 40 °C?
108. а) Вычислите массовый процент раствора, если 7,5 г Na_2SO_4 растворили в 42,5 мл воды.
- б) Рассчитайте, сколько граммов $BaCl_2$ было в растворе, если для осаждения из него всего бария в виде сульфата потребовалось 10 мл 0,2 н. H_2SO_4 .
- в) Давление паров чистого ацетона $(CH_3)_2CO$ при 20 °C равно 179,6 мм рт. ст. Вычислить давление паров ацетона над раствором, содержащим 2,5 г камфоры $C_{10}H_{16}O$ в 100 г ацетона при той же температуре.
109. а) В 200 мл воды растворили 10,6 г Na_2SO_3 . Какова молярность полученного раствора?
- б) Рассчитайте, сколько миллилитров 30%-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,205 \text{ г/см}^3$) следует взять для приготовления 0,5 л 0,1 М раствора.
- в) Вычислить давление пара 10%-ного водного раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ при 100 °C.
110. а) Рассчитайте, сколько граммов $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ необходимо взять для приготовления 850 мл 0,5 М раствора Na_2CO_3 .
- б) Вычислите массовый процент раствора, полученного растворением 25 г $CuSO_4$ в 1 л H_2O .
- в) Давление пара воды при 80 °C равно 355 мм рт. ст. Вычислите понижение давления пара над раствором, содержащим 0,5 моля растворенного вещества в 50 молях воды.
111. а) Рассчитайте, сколько миллилитров H_2O необходимо добавить к 200 г 15%-ного раствора Na_2SO_4 , чтобы получить 5%-ный раствор этой соли.
- б) Определите молярную концентрацию 50%-ного раствора KI ($\rho = 1,546 \text{ г/см}^3$).
- в) Давление пара воды при 40 °C равно 55,32 мм рт. ст. Вычислите понижение давления пара при растворении 0,2 моля вещества в 540 г воды.
112. а) Рассчитайте, сколько граммов $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ необходимо взять для приготовления 400 мл 0,3 н. раствора Na_2SO_4 .
- б) Рассчитайте, сколько миллилитров воды надо добавить к 100 мл 48%-ного раствора ($\rho = 1,303 \text{ г/см}^3$), чтобы раствор стал 20%-ным.

в) Давление пара эфира при 30 °С равно 648 мм рт. ст. Сколько молей вещества надо растворить в 40 молях эфира, чтобы понизить давление пара при данной температуре на 10 мм рт. ст.?

113. а) Рассчитайте, сколько граммов $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ необходимо взять для приготовления 500 г 20%-ного раствора $MgCl_2$.

б) Рассчитайте, сколько миллилитров воды надо добавить к 50 мл 26%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), чтобы раствор стал 10%-ным.

в) Давление пара воды при 75 °С равно 289 мм рт. ст. В скольких молях воды нужно растворить 0,4 моля вещества, чтобы при данной температуре понизить давление на 9 мм рт. ст.?

114. а) Вычислите массовый процент раствора, полученного растворением 60 г $NaOH$ в 500 мл H_2O .

б) Рассчитайте, сколько граммов сульфата натрия необходимо взять для приготовления 250 мл 20%-ного раствора ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$).

в) Давление пара воды при 55 °С равно 633,9 мм рт. ст. Вычислить давление пара раствора, содержащего 29 г фенола C_6H_6O в 900 г воды.

115. а) Рассчитайте, сколько граммов $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ необходимо взять для приготовления 2 л 0,5 н. раствора Na_2CO_3 .

б) Вычислите массовый процент раствора, полученного растворением 50 г H_2SO_4 в 1,5 л H_2O .

в) Давление пара воды при 100 °С равно 760 мм рт. ст. Вычислите давление пара над 4%-ным раствором мочевины при этой температуре.

116. а) Рассчитайте, сколько миллилитров 96%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 8,5 л 0,9 н. раствора?

б) Вычислите массовый процент раствора KBr , если в 1 л воды растворено 200 г соли KBr .

в) Давление пара над водным раствором глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при 100 °С равно 755 мм рт. ст. Вычислить мольную долю глюкозы в растворе.

117. а) Рассчитайте, сколько граммов $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ необходимо взять для приготовления 1125 мл 0,2 н. раствора.

б) Смешали 150 мл 0,2 н. раствора H_2SO_4 и 250 мл 20%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,142 \text{ г/см}^3$). Рассчитайте молярность полученного раствора.

в) При некоторой температуре давление пара над раствором, содержащим 31 г анилина $C_6H_5NH_2$ в 30 молях эфира, равно 540,8 мм рт. ст. Вычислите давление пара эфира при данной температуре.

118. а) Рассчитайте, сколько миллилитров 20%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho=1,142$ г/см³) необходимо взять для приготовления 200 мл 0,1 н. раствора.
- б) Вычислите массовый процент раствора, полученного растворением 75 г Na_2SO_4 в 1250 мл H_2O .
- в) Над раствором, содержащим 5,59 г маннозы в 180 г воды, было при 80 °C давление пара 354 мм рт. ст., а давление пара воды при этой температуре 355,1 мм рт. ст. Вычислите молекулярную массу маннозы.
119. а) Рассчитайте, сколько граммов $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ необходимо взять для приготовления 750 г 8%-ного раствора $CaCl_2$.
- б) Определите молярность раствора, содержащего 84 г КОН в двух литрах раствора.
- в) При некоторой температуре давление пара над раствором, содержащим 2,44 г бензойной кислоты в 370,0 г эфира $C_4H_{10}O$, равно 917,5 мм рт. ст. Давление пара эфира при этой температуре 921,2 мм рт. ст. Вычислите молекулярную массу бензойной кислоты.
120. а) Рассчитайте, сколько миллилитров 20%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,14$ г/см³) необходимо взять для приготовления 300 мл 0,5 М раствора.
- б) В 250 мл воды растворили 5,85 г $NaCl$. Каковы молярность и нормальность полученного раствора?
- в) Понижение давления пара над раствором бензойной кислоты, содержащим 0,100 моля бензойной кислоты в 760 г сероуглерода, при некоторой температуре равно 7,53 мм рт. ст. Давление пара сероуглерода при той же температуре 760 мм рт. ст. Вычислите молекулярную массу сероуглерода.
121. а) Рассчитайте, какое количество $NaCl$ необходимо взять для приготовления 1200 мл 12%-ного раствора ($\rho = 1,089$ г/см³).
- б) Определите, какой объем 0,1 н. раствора HCl необходимо взять для нейтрализации раствора, содержащего 0,84 г КОН.
- в) Найдите при 65 °C давление пара над раствором, содержащим 13,68 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 90 г воды, если давление насы-

щенного пара над H_2O при той же температуре равно 25,0 кПа (187,5 мм рт. ст.).

122. а) К 80 г 15%-ного раствора KNO_3 добавили 40 мл воды. Определите массовый процент нового раствора.
- б) Рассчитайте массу медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимого для приготовления 1,5 л 0,2 н. раствора CuSO_4 .
- в) Чему равно давление насыщенного пара над 10%-ным раствором карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при 100 °C?
123. а) В 300 г воды растворили 48 г нитрата калия. Каков массовый процент полученного раствора?
- б) Рассчитайте, сколько граммов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ следует взять для приготовления 0,4 л 0,2 н. раствора Na_2CO_3 .
- в) При 315 К давление насыщенного пара над водой равно 8,2 кПа (61,5 мм рт. ст.). На сколько снизится давление пара при указанной температуре, если в 540 г воды растворить 36 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?
124. а) Рассчитайте массу NaOH , необходимую для приготовления 2,5 л 0,1 н. раствора.
- б) Вычислите массовый процент раствора, если в 250 мл воды растворили 25 г KBr .
- в) При 293 К давление насыщенного пара над водой равно 2,34 кПа (17,53 мм рт. ст.). Сколько граммов глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ надо растворить в 180 г воды, чтобы понизить давление пара на 133,3 кПа (1 мм рт. ст.)?
125. а) Вычислите массовый процент раствора, если 25 г CuSO_4 растворено в 250 мл воды.
- б) Рассчитайте, сколько молей серной кислоты содержится в 125 мл 0,3 н. раствора.
- в) При 100 °C давление пара раствора, содержащего 0,05 моля сульфата натрия в 450 г воды, равно 100,8 кПа (756,2 мм рт. ст.). Определите кажущуюся степень диссоциации.
126. а) Рассчитайте, сколько граммов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необходимо для приготовления 400 мл 0,3 н. раствора Na_2SO_4 .
- б) Вычислите массовый процент раствора, если 7,5 г KI растворили в 45 мл воды.
- в) Давление водяного пара равно 233,8 мм рт. ст. при 70 °C. При той же температуре давление пара раствора, содержащего в

270 г воды 12 г растворенного вещества, равно 230,68 мм рт. ст.
Определите молекулярную массу растворенного вещества.

127. а) Рассчитайте массу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 500 мл 0,5 М раствора CuSO_4 .
- б) К 400 г 10%-ного раствора Na_2SO_4 прилили 200 г 5%-ного раствора этой соли. Вычислите массовый процент разбавленного раствора.
- в) Определите молекулярную массу анилина, зная, что при 30 °C давление пара раствора, содержащего 3,09 г анилина в 370 г эфира $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, равно 643,6 мм рт. ст., а давление пара чистого эфира при той же температуре равно 647,9 мм рт. ст.
128. а) В 1 л раствора содержится 10,6 г Na_2CO_3 . Определите молярность и нормальность раствора.
- б) Вычислите массовый процент раствора, если 10 г NaCl растворили в 125 мл воды.
- в) При 50 °C давление водяного пара равно 92,51 мм рт. ст. Рассчитайте, каково должно быть давление пара раствора, содержащего один моль хлористого натрия в 100 г воды, если кажущаяся степень диссоциации NaCl в этом растворе равна 70 %.
129. а) Рассчитайте, сколько граммов $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для приготовления 75 мл 0,15 н. раствора MgCl_2 .
- б) Вычислите массовый процент раствора, если 25 г CuSO_4 растворено в 500 мл воды.
- в) Давление пара воды при 25 °C составляет 23,76 мм рт. ст. Вычислите для той же температуры давление пара такого раствора, в 450 г которого содержится 90 г глюкозы.
130. а) Рассчитайте, какой объем 54%-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,34 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 200 мл 0,5 н. раствора.
- б) К 100 мл 4%-ного раствора HCl ($\rho = 1,018 \text{ г/см}^3$) прибавили 50 мл 1 н. раствора HCl . Определите молярность полученного раствора.
- в) Давление пара воды при 20 °C составляет 17,54 мм рт. ст. Сколько граммов сахара следует растворить в 720 г воды для получения раствора, давление пара которого 0,14 мм рт. ст. меньше давления пара воды?

Тема 6. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ СРЕДЫ

Вещества, проводящие электрический ток своими ионами, называются электролитами. К электролитам относится большинство неорганических кислот, оснований и солей.

В процессе электролитической диссоциации происходит распад молекул электролита с образованием положительно и отрицательно заряженных ионов – катионов и анионов.

Различные электролиты диссоциируют на ионы в различной степени. Степенью диссоциации α называется отношение числа молекул, распавшихся на ионы v' , к общему числу растворенных молекул v

$$\alpha = \frac{v'}{v}.$$

В зависимости от величины степени диссоциации различают слабые и сильные электролиты. К слабым электролитам относятся вещества, у которых α в 0,1 М растворах меньше 3 %, если α в 0,1 М растворе превышает 30 %, то такой электролит называют сильным. Электролиты, степень диссоциации которых лежит в пределах от 3 до 30 % называются электролитами средней силы. Уравнение реакции диссоциации электролита АК на катионы K^+ и анионы A^- можно представить в общем виде следующим образом:



Степень диссоциации α в данном случае можно выразить отношением молярной концентрации образовавшихся ионов $[K^+]$ или $[A^-]$ к первоначальной молярной концентрации электролита $[AK]_0$, т.е.

$$\alpha = \frac{[K^+]}{[AK]_0} = \frac{[A^-]}{[AK]_0}.$$

Диссоциация является обратимым равновесным процессом, поэтому скорости прямой и обратной реакций равны, и, следовательно, применив закон действующих масс для равновесия, получим константу равновесия, называемую в таких случаях константой диссоциации K_d :

$$K_d = \frac{[A^-] \cdot [K^+]}{[AK]}.$$

Существует связь между константой и степенью диссоциации электролита, которая выражается формулой

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c_M,$$

где c_M – молярная концентрация электролита, моль/л.

Водородный показатель среды pH водного раствора электролита равен взятому с обратным знаком десятичному логарифму активности ионов водорода в этом растворе:

$$pH = -\lg \alpha_{H^+}. \quad (1)$$

Среда водного раствора электролита может быть кислой, нейтральной или щелочной. Носителями кислотных свойств являются ионы H^+ и OH^- :



Константа диссоциации воды при 295 К равна $1,8 \cdot 10^{-16}$, а α_{H_2O} при той же температуре равна примерно 55,56 моль/л:

$$K_d = \frac{\alpha_{H^+} \alpha_{OH^-}}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-16}. \quad (2)$$

$$\text{Отсюда } \alpha_{H^+} \alpha_{OH^-} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

Величина $K_w = \alpha_{H^+} \cdot \alpha_{OH^-}$ называется ионным произведением воды.

При 295 К $K_w = 10^{-14}$. В нейтральных растворах $\alpha_{H^+} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л ($pH = 7$), в кислых $\alpha_{H^+} > 10^{-7}$ моль/л ($pH < 7$), в щелочных $\alpha_{H^+} < 10^{-7}$ моль/л ($pH > 7$).

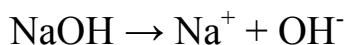
Наряду с показателем pH используется показатель pOH:

$$pOH = -\lg \alpha_{OH^-}.$$

Исходя из значений ионного произведения воды K_w , при 295 К

$$pH + pOH = 14.$$

При расчете водородного показателя среды водных растворов сильных кислот и оснований следует учитывать необратимость процессов электролитической диссоциации ($\alpha = 1$):



Концентрация ионов H^+ в растворах сильных кислот и концентрация ионов OH^- в растворах щелочей численно равны молярности растворов. Например, c_{H^+} в 0,001 М растворе HCl равна 0,001 моль/л, а c_{OH^-} в 0,01 М растворе NaOH равна 0,01 моль/л.

Чтобы вычислить значение водородного или гидроксильного показателя среды (рН или рОН), нужно знать активность ионов H^+ или OH^- (α_{H^+} или α_{OH^-}): $\alpha_{H^+} = \gamma_{H^+} c_{H^+}$ и $\alpha_{OH^-} = \gamma_{OH^-} c_{OH^-}$. Коэффициенты активности ионов находят по справочным таблицам как функцию ионной силы раствора I.

Задача 1. Вычислите рН 0,01 М раствора HNO_3 .

Решение. Активность ионов водорода – функция концентрации иона водорода: $\alpha_{H^+} = \gamma_{H^+} c_{H^+}$. Для определения коэффициента активности ионов водорода γ_{H^+} вычислим ионную силу раствора I:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2}(0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01,$$

где c_i – молярная концентрация i-го иона; z_i – заряд i-го иона.

Для данной задачи $c_{H^+} = 0,01$ моль/л; $z_{H^+} = 1$; $c_{NO_3^-} = 0,01$ моль/л; $z_{NO_3^-} = 1$.

По справочным таблицам найдем величину γ_{H^+} , отвечающую $I = 0,01$; $\gamma_{H^+} = 0,92$.

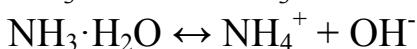
Далее рассчитываем активность ионов водорода и по формуле (1) рН раствора:

$$\alpha_{H^+} = 0,92 \cdot 0,01 = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$pH = -\lg 9,2 \cdot 10^{-3} = 2,04.$$

В случае расчета рН раствора щелочи целесообразно воспользоваться приведенной схемой для вычисления гидроксильного показателя среды рОН, а затем найти водородный показатель среды по разности $pH = 14 - pOH$.

При расчете водородного показателя среды водных растворов слабых кислот и оснований следует учитывать обратимость процесса их электролитической диссоциации ($\alpha < 1$):



Концентрация ионов H^+ в растворах слабых кислот и концентрация ионов OH^- в растворах слабых оснований численно равны концентрации продиссоциировавших молекул электролита, а не исходной концентрации раствора, как в случае сильных кислот и оснований.

Концентрацию продиссоциировавших на ионы молекул электролита определяют, исходя из степени диссоциации: $c = \alpha c_0$, где c_0 – исходная концентрация молекул, моль/л.

Степень диссоциации рассчитывается на основании закона Остwaldа:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c_M}{1-\alpha}.$$

Значения K_d , некоторых слабых электролитов при $t = 25$ °C приведены в табл. 2.

Определив степень диссоциации α и концентрацию молекул, распавшихся на ионы, c_M , вычисляют pH или pOH раствора электролита, считая, что $c_M = c_{H^+}$ (кислота) или $c_M = c_{OH^-}$ (основание).

Таблица 2

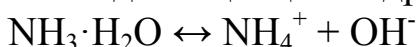
Вещество	K_d	Вещество	K_d
HCOOH	$K = 1,77 \cdot 10^{-4}$	H_3PO_4	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$
CH_3COOH	$K = 1,75 \cdot 10^{-5}$		$K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$
HCN	$K = 7,9 \cdot 10^{-10}$		$K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$
H_2CO_3	$K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$	$HAIO_2$	$K = 6 \cdot 10^{-13}$
	$K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$	H_3BO_3	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$
HF	$K = 6,61 \cdot 10^{-4}$		$K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$
HNO_2^*	$K = 4 \cdot 10^{-4}$		$K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$
H_2SO_3	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$	H_2O	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-16}$
	$K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$	$NH_3 \cdot H_2O$	$K = 1,79 \cdot 10^{-5}$
H_2S	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-7}$	$Al(OH)_3$	$K_1 = 1,38 \cdot 10^{-9}$
	$K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$	$Zn(OH)_2$	$K_1 = 4,4 \cdot 10^{-5}$
H_2SiO_3	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-10}$		$K_2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$
	$K_2 = 2 \cdot 10^{-12}$	$Cd(OH)_2^{**}$	$K_2 = 5 \cdot 10^{-3}$
$Fe(OH)_2$	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$	$Cr(OH)_3$	$K_3 = 1 \cdot 10^{-10}$
$Fe(OH)_3$	$K_2 = 1,82 \cdot 10^{-11}$	$Ag(OH)$	$K = 1,1 \cdot 10^{-4}$
	$K_3 = 1,35 \cdot 10^{-12}$	$Pb(OH)_2$	$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}$
$Cu(OH)_2$	$K_2 = 3,4 \cdot 10^{-7}$		$K_2 = 3 \cdot 10^{-8}$
$Ni(OH)_2$	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$		

* K_d определены при 18 °C.

** K_d определены при 30 °C.

Задача 2. Вычислите значение pH 0,1 М раствора гидрата аммиака $NH_3 \cdot H_2O$, приняв степень диссоциации раствора равной 1 %.

Решение. Из уравнения диссоциации гидрата аммиака



следует, что в 1 л раствора к моменту равновесия продиссоциировало 0,1 моля $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и образовалось столько же молей OH^- . Следовательно, концентрация ионов OH^- равна

$$[\text{OH}^-] = C_a = 0,1 \cdot 0,01 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}, \text{ т.е. } \text{pOH} = 3.$$

Поскольку $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, то $\text{pH} = 14 - 3 = 11$.

Задача 3. Вычислите молярную концентрацию раствора гидроксида калия KOH , если известно, что pH раствора равно 12.

Решение. В водном растворе гидроксид калия, относящийся к сильным электролитам, полностью распадается на ионы



причем из 1 моля KOH образуется 1 моль OH^- , т.е. молярная концентрация раствора численно равна молярной концентрации ионов OH^- , поэтому решение задачи сводится к вычислению концентрации ионов OH^- .

Поскольку $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, то $\text{pOH} = 14 - 12 = 2$, откуда $[\text{OH}^-] = 10^{-2}$ моль/л, т.е. рассматриваемый раствор является сантимолярным (0,01 М).

Задача 4. Вычислите молярную концентрацию C_m раствора уксусной кислоты, зная, что pH раствора равен трем, а степень диссоциации α составляет 1%.

Решение. Из уравнения диссоциации уксусной кислоты



следует, что к моменту равновесия продиссоциировало C_m моль CH_3COOH и образовалось C_m моль H^+ (в 1 л раствора).

Определим сначала концентрацию ионов H^+ . В соответствии с условием

$$-\lg[\text{H}^+] = 3 \text{ и } [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Но, с другой стороны, $[\text{H}^+] = C_m \cdot \alpha$, следовательно, $C_m = [\text{H}^+]/\alpha = 10^{-3}/10^{-2} = 0,1$ моль/л, т.е. данный раствор является децимолярным (0,1 М).

Контрольные вопросы и задачи

131. а) Из 20 мл 0,05 М KOH приготовили 1 л раствора. Определите pH раствора.
б) Вычислите pH 0,25 н. раствора уксусной кислоты CH_3COOH , $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
132. а) pH раствора равен 9,46. Какова концентрация ионов гидроксида (OH^-), моль/л?

- б) Вычислите pH 0,01 н. раствора циановодородной кислоты HCN, $K = 7,2 \cdot 10^{-10}$.
133. а) Из 40 мл 0,02 М раствора KOH приготовили 1 л раствора. Определите pH и pOH раствора.
 б) Вычислите pH 1/200 М раствора азотистой кислоты HNO_2 , $K = 5 \cdot 10^{-4}$.
134. а) В 0,5 л раствора содержится 0,008 г гидроксид-ионов (OH^-). Определите pH раствора.
 б) Вычислите pH 0,01 М раствора гидроксида аммония NH_4OH , $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
135. а) pOH раствора равен 5,57. Сколько граммов NaOH содержится в 1 л раствора?
 б) Вычислите pH 1 М раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $K = 5,6 \cdot 10^{-2}$.
136. а) pH раствора соляной кислоты (HCl) равен 2,86. Сколько граммов соляной кислоты содержится в 1 л этого раствора?
 б) Вычислите pH 0,05 М раствора гидроксида аммония NH_4OH , $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
137. а) В 100 мл щелочи содержится 0,004 г NaOH. Определите pH раствора.
 б) Вычислите pH 0,2 М раствора хлоруксусной кислоты CH_2ClCOOH , $K = 1,4 \cdot 10^{-3}$.
138. а) Вычислите pH 0,3 М раствора муравьиной кислоты HCOOH , $K = 1,77 \cdot 10^{-4}$.
 б) Вычислите pH и pOH 0,01 М раствора KOH.
139. а) Вычислите pH и pOH 0,01 М раствора KOH.
 б) Вычислите pH 0,01 М раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $K = 5,6 \cdot 10^{-2}$.
140. а) Вычислите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$, если концентрация гидроксид-ионов $[\text{OH}^-]$ равна $4 \cdot 10^{-10}$.
 б) Вычислите pH 0,01 М раствора хлоруксусной кислоты CH_2ClCOOH , $K = 1,4 \cdot 10^{-3}$.
141. а) Вычислите pH и pOH раствора 0,01 н KOH.
 б) Вычислите pH 0,25 н. раствора уксусной кислоты CH_3COOH , $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
142. а) Сколько граммов KOH содержится в 10 л раствора, pH которого равен 11?

- б) Вычислите pH 0,01 н. раствора циановодородной кислоты HCN, $K = 7,2 \cdot 10^{-10}$.
143. а) Вычислить pH и pOH 0,05%-ного раствора NaOH, плотность раствора считать равной единице.
 б) Вычислите pH 1/200 М раствора азотистой кислоты HNO_2 , $K = 5 \cdot 10^{-4}$.
144. а) pH раствора азотной кислоты (HNO_3) равен 2,8. Сколько граммов этой кислоты содержится в 1 л раствора?
 б) Вычислите pH 0,01 М раствора гидроксида аммония NH_4OH , $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
145. а) В 400 мл раствора HCl содержится 4 мг кислоты. Чему равен pH раствора?
 б) Вычислить pH 0,4%-ного раствора $\text{Zn}(\text{OH})_2$, плотность которого принять равной единице.
146. а) В 1 л ортофосфорной кислоты находится 3,92 г кислоты. Чему равен pH раствора?
 б) Сколько граммов NaOH надо взять, чтобы получить 5 л раствора, pH которого равен 12?
147. а) Смешали 300 мл HNO_2 с pH = 2,8 и 1,5 л этой же кислоты с pH = 3,2. Чему равен pH полученного раствора?
 б) Сколько граммов $\text{Ag}(\text{OH})$ надо взять, чтобы получить 800 мл раствора с pH = 8,2?
148. а) Сколько миллилитров H_2O надо взять, чтобы из 5 л раствора HNO_3 с pH = 2,8 приготовить раствор с pH = 3,2?
 б) Вычислите pH 0,01 М раствора $\text{Cr}(\text{OH})_3$.
149. а) 0,56 г KOH находится в 10 л раствора. Определить pH данного раствора.
 б) Сколько граммов угольной кислоты надо взять, чтобы приготовить 10 л раствора с pH = 4,2?
150. а) Определить pH 0,02 М раствора $\text{Al}(\text{OH})_3$.
 б) 200 мл раствора HCl с pH = 2 разбавили водой до объема, равного 5 л. Чему равен pH полученного раствора?
151. а) Вычислите pH 0,5 н. раствора уксусной кислоты CH_3COOH , $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
 б) Из 200 мл 0,5 М KOH приготовили 5 л раствора. Определите pH раствора.
152. а) pH раствора равен 11,46. Какова концентрация ионов гидроксида (OH^-), моль/л?

- б) Вычислите pH 0,05 н. раствора циановодородной кислоты HCN, $K = 7,2 \cdot 10^{-10}$.
153. а) В 200 мл щелочи содержится 0,00056 г KOH. Определите pH раствора.
 б) Смешали 120 мл HNO_3 с pH = 2,85 и 1,15 л этой же кислоты с pH = 3,25. Чему равен pH полученного раствора?
154. а) 0,008 г NaOH находится в 125 мл раствора. Определить pH данного раствора.
 б) Сколько граммов серной кислоты надо взять, чтобы приготовить 1,25 л раствора с pH = 4,5?
155. а) Вычислите pH 0,015 н. раствора хлоруксусной кислоты CH_2ClCOOH , $K = 1,4 \cdot 10^{-3}$.
 б) Сколько граммов $\text{Ba}(\text{OH})_2$ надо взять, чтобы получить 425 мл раствора с pH = 10,52?

Тема 7. ТЕРМОХИМИЯ. ЗАКОН ГЕССА. ЭНТРОПИЯ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

При протекании химических реакций энергия может выделяться или поглощаться в форме теплоты. Количество энергии, которое выделяется или поглощается при протекании реакции, называется тепловым эффектом химической реакции и обозначается Q. При выделении теплоты (экзотермические реакции +Q) происходит уменьшение суммарной энталпии образования («внутренней теплоты») реагентов. Поглощение теплоты (эндотермические реакции -Q) сопровождается увеличением суммарной энталпии образования реагентов. Таким образом, энталпия реакции ΔH , которая равна разности суммарных энталпий образования продуктов и реагентов, противоположна по знаку тепловому эффекту реакции.

Энталпия реакции, проведенной в стандартных условиях, т. е. при равенстве температуры реагентов и продуктов реакции и поддержании постоянного давления в 1 атм для каждого газообразного участника реакции или внешнего давления (если все участники реакции твердые или жидкие вещества), называется стандартной энталпиией реакции ΔH° . Обычно используют значения ΔH° при $T = 298,15$ К.

Уравнение реакции с указанием ΔH° называется термохимическим уравнением.

В основе термохимических расчетов лежит закон Гесса: энталпия реакции определяется состоянием реагентов и продуктов и не зависит от пути и числа стадий реакции.

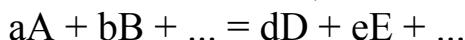
В соответствии с первым следствием из закона Гесса, если реагенты превращаются в продукты по одностадийной реакции, для которой изменение энталпии равно ΔH° , или по двухстадийной реакции, для каждой стадии которой известны ΔH_1° и ΔH_2° , то всегда выполняется

$$\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ$$

Тепловые эффекты прямой и обратной реакций совпадают по абсолютным значениям, но противоположны по знакам (второе следствие из закона Гесса).

Энталпия реакции равна разности энталпий образования продуктов и реагентов с учетом коэффициентов в уравнении реакции (третье следствие из закона Гесса). Стандартная энталпия реакции образования вещества В, обозначаемая $\Delta_f H^\circ(B)$, относится к реакции образования 1 моля В из простых веществ, каждое из которых находится в наиболее устойчивом состоянии (энталпия образования любого простого вещества равна нулю). Единица измерения энталпии образования вещества – килоджоуль на моль.

ЭНТАЛЬПИЯ (ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ) ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ



$$\Delta H^\circ = d \Delta H^\circ(D) + e \Delta H^\circ(E) + \dots - (a \Delta H^\circ(A) + b \Delta H^\circ(B) + \dots)$$

Критерием термодинамической возможности самопроизвольного протекания химической реакции в изолированной системе (не обменивающейся с окружающей средой ни энергией, ни веществом) является изменение энтропии. Энтропию S можно рассчитать. Изменение энтропии ΔS в процессе равно отношению количества теплоты ΔQ , полученного (или потерянного) системой в этом процессе, к абсолютной температуре T:

$$\Delta S = \Delta Q/T.$$

В изолированных системах возможны лишь процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии. В состоянии равновесия, когда энтропия изолированной системы достигает максимума, процесс останавливается.

Как и в случае энталпии, стандартную энтропию химической реакции ΔS° определяют через стандартные энтропии реагентов и продуктов.

Критерием термодинамической возможности самопроизвольного протекания химических реакций в закрытых (обменивающихся с окружающей средой только энергией) системах при постоянных температуре и давлении является изменение энергии Гиббса ΔG .

При постоянной температуре изменение энергии Гиббса

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

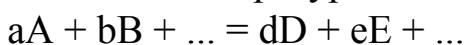
служит критерием возможности осуществления процесса. Самопроизвольное течение процесса возможно только в направлении, которому отвечает уменьшение энергии Гиббса, а предельным случаем процесса, т. е. условием равновесия, служит достижение минимального значения ΔG .

Если химическая реакция осуществима в прямом направлении ($\Delta G < 0$), то при данных условиях обратная реакция должна характеризоваться $\Delta G > 0$, т. е. обратная реакция невозможна.

Любая реакция может протекать самопроизвольно только в направлении, приближающем систему к состоянию равновесия. Если в системе наступило истинное химическое равновесие, то дальнейшее изменение энергии Гиббса происходить не будет, т. е. $\Delta G = 0$.

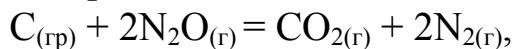
Стандартная энергия Гиббса (ΔG°) — изменение энергии Гиббса для процессов, при которых концентрации каждого вещества равны 1 моль/л (для растворов) или парциальные давления равны 1 атм (для газов), и все вещества находятся в модификациях, устойчивых в данных условиях. Стандартная температура может быть любой, но она должна оставаться постоянной. Чаще всего используют температуру 298,15 К (25 °C).

Энергия Гиббса образования вещества $\Delta_f G(B)$ соответствует энергии Гиббса химической реакции, приводящей к образованию 1 моля вещества В из простых веществ. Зная энергию Гиббса образования реагентов и продуктов, можно рассчитать энергию Гиббса реакции при данных давлении и температуре:



$$\Delta G^\circ = \{\Delta G^\circ(D) + \Delta G^\circ(E) + \dots\} - \{\Delta G^\circ(A) + \Delta G^\circ(B) + \dots\}$$

Задача 1. Определите стандартную энталпию образования N_2O , если известна стандартная энталпия образования CO_2 (-393,3 кДж/моль) и стандартная энталпия реакции:



где $\Delta H_{\text{р-ии}}^0 = -556,5$ кДж.

Решение. На основании следствия из закона Гесса имеем:

$$\Delta H_{\text{р-ии}}^0 = \Delta H_{\text{обр. CO}_2}^0 - 2\Delta H_{\text{обр. N}_2\text{O}}^0,$$

откуда $\Delta H_{\text{обр. N}_2\text{O}}^0 = 0,5 (\Delta H_{\text{обр. CO}_2}^0 - \Delta H_{\text{р-ии}}^0) = 0,5(-393,3 \text{ кДж/моль} + 556,5 \text{ кДж/моль}) = 81,6 \text{ кДж/моль}.$

Задача 2. Определите, возможен ли при стандартных условиях процесс коррозии железа, описываемый химическим уравнением



При какой температуре возможно получение металлического железа путем восстановления оксида железа газообразным водородом?

Решение. Табличные значения ΔH^0 и S^0 для реагирующих веществ таковы (табл. 3).

Таблица 3

Термодинамическая функция	$\text{Fe}_{(\text{т})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	Fe_2O_3	$\text{H}_{2(\text{г})}$
$\Delta H_{f,298}^0, \text{ кДж/моль}$	0	-241,8	-822,2	0
$S_{298}^0, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	27,2	188,7	87,4	130,5

Вычислим изменение энталпии ΔH^0 и энтропии ΔS^0 реакции:

$$\Delta H_{\text{р-ии}}^0 = \Delta H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - 3 \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -822,2 - 3 \cdot (-241,8) = 96,8 \text{ кДж.}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{р-ии}}^0 &= (S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 + 3 \cdot S_{\text{H}_2}^0) - (2 \cdot S_{\text{Fe}}^0 + 3 \cdot S_{\text{H}_2\text{O}}^0) = \\ &= 87,4 + 3 \cdot 130,5 - (2 \cdot 27,2 + 3 \cdot 188,7) = \\ &= -141,6 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К}) = -0,142 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{К).} \end{aligned}$$

Рассчитаем энергию Гиббса реакции при 298 К:

$$\Delta G_{\text{р-ии}}^0 = \Delta H_{\text{р-ии}}^0 - T \cdot \Delta S_{\text{р-ии}}^0 = 96,8 - 298 \cdot (-0,142) = 545 \text{ кДж.}$$

Таким образом, прямая реакция протекает самопроизвольно уже при комнатной температуре. Рассчитаем, при какой температуре будут равновероятны обе реакции – и реакция окисления железа, и реакция восстановления оксида железа. Очевидно, это произойдет при температуре, которая соответствует моменту химического равнове-

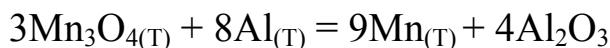
сия, т. е. равенству скоростей прямой и обратной реакций. В момент равновесия изменение энергии Гиббса равно нулю ($\Delta G^0 = 0$), следовательно, $\Delta H^0 = T \cdot \Delta S^0$, откуда

$$T_p = \frac{\Delta H_{\text{р-ции}}^0}{\Delta S_{\text{р-ции}}^0} = \frac{-96,8 \text{ кДж/моль}}{-0,142 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}} = 681,7 \text{ К} \approx 682 \text{ К.}$$

Легко увидеть, что при $T < 682$ К железо является более сильным восстановителем, чем водород, и поэтому преобладает прямая реакция, а при $T > 682$ К восстановительная способность водорода превышает восстановительную способность железа, и поэтому преобладает обратная реакция.

Таким образом, получение металлического железа путем восстановления оксида железа газообразным водородом возможно лишь при температуре выше 682 К.

Задача 3. Воспользовавшись табличными значениями стандартных энталпий образования [10], определите стандартную энталпию реакции



Решение. Пользуясь следствием из закона Гесса и учитывая, что стандартные энталпии образования простых веществ равны нулю, имеем

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{р-ции}}^0 &= 4 \cdot \Delta H_{\text{обр. Al}_2\text{O}_3}^0 - 3 \cdot \Delta H_{\text{обр. Mn}_3\text{O}_4}^0 = \\ &= 4(-1675,7 \text{ кДж/моль}) - 3(-1386,2 \text{ кДж/моль}) = -2544,2 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Задача 4. Определите, возможно ли при стандартных условиях окисление оксида углерода (II) кислородом до оксида углерода (IV). Какой фактор - энталпийный или энтропийный – определяет знак ΔG_{298}^0 этой реакции?

Решение. Используя табличные значения ΔH_{298}^0 и S_{298}^0 для реагентов, вычислим $\Delta G_{\text{р-ии}}^0$ (табл. 4):



Таблица 4

Термодинамическая функция	$\text{CO}_{(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$	$\text{CO}_{2(\text{г})}$
$\Delta H_{f,298}^0, \text{ кДж/моль}$	-110,5	0	-393,5
$S_{298}^0, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$	197,5	0,5 · 205,0	213,7

$\Delta H_{\text{p-ии}}^0 = \Delta H_{\text{обр.CO}_2}^0 - \Delta H_{\text{обр.CO}}^0 = -393,5 - (-110,5) = -283 \text{ кДж}$ (реакция экзотермична).

$$\Delta S_{\text{p-ии}}^0 = 213,7 - 300 = -86,3 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К}) = -0,086 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{К}).$$

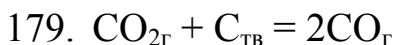
$$\Delta G_{\text{p-ии}}^0 = -283 - 298 \cdot (-0,086) = -257 \text{ кДж.}$$

Таким образом, данная реакция легко осуществима, так как $\Delta G_{\text{p-ии}}^0 << 0$. Знак $\Delta G_{\text{p-ии}}^0$ определяется отрицательным значением $\Delta H_{\text{p-ии}}^0$, т. е. энталпийным фактором.

Контрольные вопросы и задачи

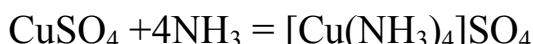
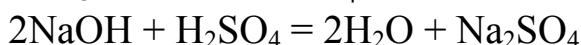
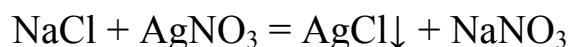
Вычислите ΔH° , ΔG° , ΔS° приведенных ниже реакций. Сделайте вывод о возможности протекания приведенных реакций в указанном направлении при 25 °C. Если реакция при комнатных условиях не идет, выясните, пойдет ли она при других температурах.

156. $\text{CuO}_{\text{TB}} + \text{H}_2\text{г} = \text{Cu}_{\text{TB}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$
157. $\text{FeO}_{\text{TB}} + \text{H}_2\text{г} = \text{Fe}_{\text{TB}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$
158. $\text{CuO}_{\text{TB}} + \text{CO}_{\text{г}} = \text{Cu}_{\text{TB}} + \text{CO}_{2\text{г}}$
159. $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{TB}} + 2\text{Al}_{\text{TB}} = 2\text{Fe}_{\text{TB}} + \text{Al}_2\text{O}_{3\text{TB}}$
160. $2\text{NaOH}_{\text{TB}} + \text{C}_{\text{TB}} = 2\text{Na}_{\text{TB}} + \text{CO}_{\text{г}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$
161. $2\text{Na}_2\text{CO}_{3\text{TB}} + 2\text{Fe}_{\text{TB}} = 4\text{Na}_{\text{TB}} + 2\text{FeO}_{\text{TB}} + 2\text{CO}_{2\text{г}}$
162. $4\text{FeS}_{\text{TB}} + 7\text{O}_{2\text{г}} = 2\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{TB}} + 4\text{SO}_{2\text{г}}$
163. $2\text{PbS}_{\text{TB}} + \text{Fe}_2\text{O}_{3\text{TB}} + 3\text{C}_{\text{TB}} = 2\text{Pb}_{\text{TB}} + 2\text{FeS}_{\text{TB}} + 3\text{CO}_{\text{г}}$
164. $4\text{NH}_3\text{г} + 5\text{O}_{2\text{г}} = 4\text{NO}_{\text{г}} + 6\text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$
165. $\text{PbS}_{\text{TB}} + 4\text{O}_{3\text{г}} = \text{PbSO}_{4\text{TB}} + 4\text{O}_{2\text{г}}$
166. $2\text{H}_2\text{S}_{\text{г}} + \text{SO}_{2\text{г}} = 3\text{S}_{\text{TB}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$
167. $4\text{Fe(OH)}_{2\text{TB}} + \text{O}_{2\text{г}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = 4\text{Fe(OH)}_{3\text{TB}}$
168. $2\text{ZnS}_{\text{TB}} + 3\text{O}_{2\text{г}} = 2\text{ZnO}_{\text{TB}} + 2\text{SO}_{2\text{г}}$
169. $\text{SnO}_{2\text{TB}} + \text{CO}_{\text{г}} = \text{SnO}_{\text{TB}} + \text{CO}_{2\text{г}}$
170. $\text{PbS}_{\text{TB}} + 3\text{O}_{2\text{г}} = 2\text{PbO}_{\text{TB}} + 2\text{SO}_{2\text{г}}$
171. $\text{BaCO}_{3\text{TB}} = \text{BaO}_{\text{TB}} + \text{CO}_{2\text{г}}$
172. $2\text{AgI}_{\text{ж}} + \text{Cl}_{2\text{г}} = 2\text{AgCl}_{\text{ж}} + \text{I}_{2\text{TB}}$
173. $\text{SO}_{2\text{г}} + \text{CO}_{2\text{г}} = \text{SO}_{3\text{г}} + \text{CO}_{\text{г}}$
174. $\text{FeO}_{\text{TB}} + \text{CO}_{\text{г}} = \text{Fe}_{\text{TB}} + \text{CO}_{2\text{г}}$
175. $\text{BaO}_{\text{TB}} + \text{CO}_{\text{г}} = \text{Ba}_{\text{TB}} + \text{CO}_{2\text{г}}$
176. $4\text{HCl}_{\text{г}} + \text{O}_{2\text{г}} = 2\text{H}_2\text{O}_{\text{г}} + 2\text{Cl}_{2\text{г}}$
177. $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{TB}} + \text{CH}_4\text{г} = 2\text{Fe}_{\text{TB}} + \text{CO}_{\text{г}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$



Тема 8. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

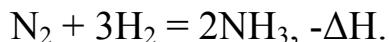
Все химические реакции можно разделить на два вида: необратимые и обратимые. Необратимые реакции протекают только в одном направлении до полного превращения исходных веществ в продукты реакций. Необратимыми являются реакции, которые приводят к выпадению осадков, выделению газообразных веществ, образованию труднодиссоциируемых и комплексных соединений. Приведем примеры таких реакций.



Обратимые реакции одновременно протекают в двух направлениях. Вследствие химической обратимости эти реакции не доходят до конца. В ходе обратимых реакций скорость прямой реакции v_1 уменьшается, а скорость обратной реакции v_2 увеличивается. В определенный момент обе скорости становятся одинаковыми $v_1 = v_2$. Такое состояние системы, когда скорость обратной реакции равняется скорости прямой реакции, называется равновесием.

Состояние химического равновесия сохраняется до тех пор, пока остаются неизменными условия, в которых находится система; изменение условий (концентрации, температуры или давления) приводит к смещению равновесия в ту или иную сторону.

Для качественного определения направления сдвига равновесия реакции используется принцип Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, подействовать изменением концентрации, температуры или давления, то равновесие смещается в сторону, противодействующую вызванному изменению. Рассмотрим действие этого принципа на примере следующей системы:



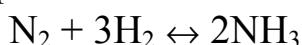
1. При повышении концентрации азота и водорода происходит их дальнейшее взаимодействие, что приводит к смещению равновесия в сторону прямой реакции.

2. В данной системе все вещества - газы. При повышении давления в данной системе происходит сжатие каждого газообразного вещества. Это равноценно повышению концентрации. Равновесие смещается в сторону меньшего числа молей газообразного вещества. Для рассматриваемой системы повышение давления смещает равновесие в прямом направлении.

3. Повышение температуры должно смещать равновесие в сторону реакции, идущей с поглощением тепла. Для данной системы прямой процесс идет с выделением теплоты, так как энталпия этого процесса ΔH стоит со знаком «минус». Следовательно, повышение температуры приводит к смещению равновесия в сторону обратной реакции.

4. Катализатор равновесия не смещает. Он ускоряет его достижение.

Задача 1. В момент равновесия системы



концентрации веществ составляют $[N_2]_p = 3$ моль/л; $[H_2]_p = 9$ моль/л; $[NH_3]_p = 4$ моль/л. Какова была исходная концентрация азота?

Решение. Равновесными концентрациями реагирующих веществ называются их концентрации, установившиеся в момент химического равновесия. Следовательно, для нахождения исходной концентрации азота нужно к равновесной концентрации азота прибавить число молей азота, израсходованных на образование равновесной концентрации аммиака. Из уравнения реакции следует, что на образование 2 молей NH_3 расходуется 1 моль N_2 , следовательно можно составить пропорцию:

из 1 моля N_2 образуется 2 моля NH_3 ;

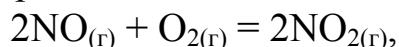
из x молей N_2 образуется 4 моля NH_3 ,

откуда $x = 2$ молям N_2 .

Таким образом, исходная концентрация азота равна:

$$[N_2]_{исх} = [N_2]_p + [N_2]_{p-ции} = (3+2) = 5 \text{ моль/л.}$$

Задача 2. Вычислите равновесные концентрации $[NO]_p$ и $[O_2]_p$ и и константу равновесия реакции



если исходные концентрации NO и O_2 составляют по 0,08 моль/л, а равновесная концентрация $[NO_2]_p$ равна 0,06 моль/л.

Решение. Согласно уравнению реакции на образование 0,06 моля NO_2 расходуется 0,06 моля NO и 0,03 моля O_2 , следовательно их равновесные концентрации равны:

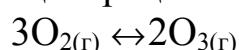
$$[\text{NO}]_p = [\text{NO}]_{\text{исх}} - [\text{NO}]_{\text{р-ции}} = 0,08 - 0,06 = 0,02 \text{ моль/л};$$

$$[\text{O}_2]_p = 0,08 - 0,03 = 0,05 \text{ моль/л}.$$

Подставив эти значения в выражение константы равновесия, получим

$$K_p = \frac{[\text{NO}_2]_p^2}{[\text{NO}]_p^2 \cdot [\text{O}_2]_p} = \frac{(0,06)^2}{(0,02)^2 \cdot 0,05} = 1,8 \cdot 10^{-2}.$$

Задача 3. Исходная концентрация кислорода в реакции



равна 1,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если известно, что 75% O_2 превратилось в O_3 .

Решение. По условию реакции прореагировало $1,2 \cdot 0,75 = 0,9$ моля O_2 . Руководствуясь уравнением реакции, вычислим концентрацию озона по реакции $[\text{O}_3]_{\text{р-ции}}$:

из 3 молей O_2 образуется 2 моля O_3 ;

из 0,9 моля O_2 образуется x молей O_3 ,

откуда $x = 0,6$ моля O_3 .

Равновесная концентрация кислорода

$$[\text{O}_2]_p = [\text{O}_2]_{\text{исх}} - [\text{O}_2]_{\text{р-ции}} = 1,2 - 0,9 = 0,3 \text{ моль/л}.$$

Подставив значения $[\text{O}_2]_p$ и $[\text{O}_3]_p$ в выражение константы равновесия, получим

$$K_p = \frac{[\text{O}_3]_p^2}{[\text{O}_2]_p^3} = \frac{(0,6)^2}{(0,3)^3} = 13,3.$$

Контрольные вопросы и задания

В каждом задании равновесная система относится к пп. «а» и «б». Для п. «а» напишите выражение константы равновесия и определить, в какую сторону сместится равновесие при повышении в заданной системе давления, температуры. Ответ обоснуйте. Какими ещё воздействиями на систему равновесие можно сместить вправо?

Для п. «б» задание в каждом конкретном случае своё.

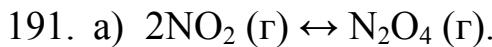
181. а) $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$.

б) Определите начальные концентрации H_2 и O_2 , если известно, что равновесные концентрации H_2 , O_2 и H_2O равны соответст-

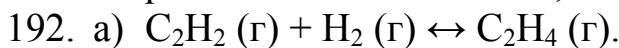
венно 2, 1,5, 3 моль/л, начальная концентрация воды равна нулю.

182. а) $\text{SbCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{SbCl}_5(\text{г})$.
б) Найдите константу равновесия, если известно, что к моменту наступления равновесия прореагировало 80 % SbCl_3 , а начальные концентрации SbCl_3 , Cl_2 и SbCl_5 равны соответственно 1, 2, 0 моль/л.
183. а) $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$.
б) Найдите начальные концентрации NO и O_2 , если известно, что равновесные концентрации NO , O_2 и NO_2 равны 0,5 моль/л, а начальная концентрация NO_2 равна 0 моль/л.
184. а) $\text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{PCl}_5(\text{г})$.
б) Найдите равновесную концентрацию $\text{PCl}_5(\text{г})$, если константа равновесия при некоторой температуре равна 2, а исходные концентрации PCl_3 , Cl_2 и PCl_5 равны соответственно 1, 2, 0 моль/л.
185. а) $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NH}_3(\text{г})$.
б) Найдите начальные концентрации N_2 и H_2 , если известно, что равновесные концентрации N_2 , H_2 и NH_3 равны 1 моль/л, а начальная концентрация NH_3 равна 0 моль/л.
186. а) $\text{SO}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{г})$.
б) Найдите равновесную концентрацию SO_2Cl_2 , если константа равновесия равна 1,5, а исходные концентрации SO_2 , Cl_2 и SO_2Cl_2 равны соответственно 2, 1, 0 моль/л.
187. а) $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$.
б) Найдите равновесные концентрации CO_2 , H_2 , если константа равновесия равна 1, а исходные концентрации CO , H_2O , CO_2 , H_2 равны соответственно 1, 1, 0, 0 моль/л.
188. а) $2\text{NO}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$.
б) Найдите равновесную концентрацию N_2O_4 , если константа равновесия равна 2, а исходные концентрации NO_2 , N_2O_4 составляли соответственно 2, 1 моль/л.
189. а) $\text{Br}_2(\text{г}) + \text{F}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{BrF}(\text{г})$.
б) Найдите равновесные концентрации всех веществ, если константа равновесия равна 3, а исходные концентрации Br_2 , F_2 , BrF – соответственно 2, 2, 0 моль/л.
190. а) $\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{F}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CH}_2\text{F}_2(\text{г}) + 2\text{HF}(\text{г})$.

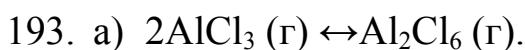
б) Найдите начальные концентрации CH_4 , F_2 , если известно, что равновесные концентрации GH_4F_2 , GH_2F_2 , и HF равны соответственно 1, 2, 0,5, 1 моль/л.



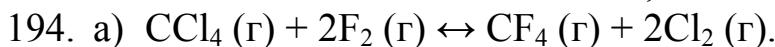
б) Найдите равновесную концентрацию N_2O_4 , если константа равновесия равна 3, а исходные концентрации NO_2 и N_2O_4 равны соответственно 2, 0 моль/л.



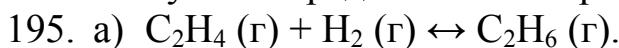
б) Найдите начальные концентрации C_2H_2 , H_2 , если известно, что равновесные концентрации C_2H_2 , H_2 , C_2H_4 равны соответственно 2,2, 1,4, 1,1 моль/л, а начальная концентрация $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$ - 0 моль/л.



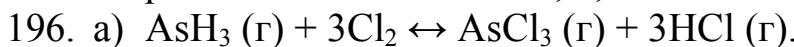
б) Найдите равновесную концентрацию Al_2Cl_6 , если константа равновесия равна 1, а исходные концентрации AlCl_3 и Al_2Cl_6 составляют соответственно 2, 3 моль/л.



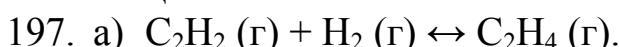
б) Найдите начальные концентрации CCl_4 и F_2 , если известно, что равновесные концентрации CCl_4 , F_2 , CF_4 равны соответственно 3, 8, 2 моль/л, а начальные концентрации CF_4 , Cl_2 равны нулю. Определите также равновесную концентрацию Cl_2 .



б) Найдите равновесные концентрации веществ, если константа равновесия равна 10, а исходные концентрации C_2H_4 , H_2 , C_2H_6 равны соответственно 2, 2, 1 моль/л.



б) Найдите начальные концентрации AsH_3 , Cl_2 , если известно, что равновесные концентрации AsH_3 , Cl_2 , AsCl_3 равны соответственно 4, 3, 2 моль/л, а начальные концентрации AsCl_3 , HCl равны нулю. Определите также равновесную концентрацию HCl .



б) Найдите равновесную концентрацию C_2H_4 , если константа равновесия равна 10, а исходные концентрации C_2H_2 , H_2 , C_2H_4 равны соответственно 3, 2, 0 моль/л.



б) Вычислите исходную концентрацию CO , если константа равновесия равна 1, и равновесные концентрации H_2O , CO_2 равны соответственно 0,03, 0,04 моль/л.

199. а) $H_2(g) + Br_2(g) \leftrightarrow 2HBr(g)$.
 б) Вычислите исходную концентрацию H_2 , если равновесные концентрации H_2 , Br_2 , HBr равны соответственно 0,5, 0,1, 1,6 моль/л.
200. а) $H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrow 2HI(g)$.
 б) Вычислите исходную концентрацию H_2 , если равновесные концентрации H_2 , I_2 , HI равны соответственно 1, 0,2, 3,2 моль/л.
201. а) $2NO(g) + Cl_2(g) \leftrightarrow 2NOCl(g)$.
 б) Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 25 % NO . Исходные концентрации NO и Cl_2 были равны соответственно 4, 2 моль/л.
202. а) $2CO(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2CO_2(g)$.
 б) Определите исходную концентрацию CO , если равновесные концентрации CO , O_2 , CO_2 равны соответственно 1,2, 0,1 и 4 моль/л.
203. а) $I_2(g) + H_2(g) \leftrightarrow 2HI(g)$.
 б) Найдите исходные концентрации I_2 и H_2 , если известно, что равновесные концентрации I_2 , H_2 и HI равны соответственно 2, 4 и 3 моль/л, а исходная концентрация HI равна нулю.
204. а) $2SO_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2SO_3(g)$.
 б) Вычислите константу равновесия, если начальные концентрации SO_2 , O_2 , SO_3 равны соответственно 1,4, 0,36, 0 моль/л. Равновесие установилось при концентрации SO_3 , равной 0,4 моль/л.
205. а) $H_2(g) + Cl_2(g) \leftrightarrow 2HCl$.
 б) Вычислите равновесные концентрации H_2 и Cl_2 , если исходные концентрации H_2 , Cl_2 и HCl равны соответственно 0,035, 0,05, 0 моль/л. Равновесие установилось, когда концентрация H_2 стала равной 0,015 моль/л.

Тема 9. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

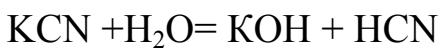
При растворении солей происходит не только процесс распада солей на составные части (процесс диссоциации), но и процесс соединения составных частей соли с составными частями воды, т.е. процесс гидролиза.

Гидролизом называют взаимодействие ионов растворенной соли с ионами H^+ и OH^- воды.

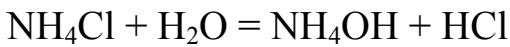
Соли можно разделить на четыре группы:

- а) соли сильных оснований и слабых кислот (Na_2S , KHS , Na_2CO_3);
- б) соли слабых оснований и сильных кислот (NH_4Cl , ZnSO_4);
- в) соли слабых оснований и слабых кислот ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$, ZnCO_3);
- г) соли сильных оснований и сильных кислот (NaCl , Na_2SO_4 , KNO_3).

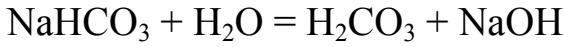
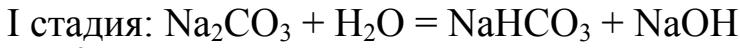
Первые три группы солей подвергаются гидролизу. Если происходит гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, то образуется слабодиссоциируемая кислота, и среда становится щелочной



Когда идет гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, образуется слабое, т.е. слабодиссоциируемое основание, и среда становится кислой



Гидролиз солей, содержащих многозарядные ионы, идет по стадиям. Напишем уравнение гидролиза соли Na_2CO_3



$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ (щелочность раствора ещё больше, pH возрастает). Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой независимо от заряда ионов, идет в одну стадию и до конца



Соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами, гидролизу не подвергаются, потому что при растворении таких солей не образуются слабодиссоциируемые соединения.

Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза. Степень гидролиза определяется отношением числа гидролизованных молекул к числу растворенных.

$$\beta = \frac{\text{число гидролизованных молекул}}{\text{число растворенных молекул}} \cdot 100 \, \%$$

Степень гидролиза увеличивается при повышении температуры и при увеличении разбавления раствора.

Контрольные вопросы и задачи

Напишите в молекулярной и краткой ионной форме уравнения гидролиза солей.

Если гидролиз идёт по стадиям, напишите уравнения гидролиза по стадиям. Укажите условия, при которых происходит данная стадия гидролиза. Укажите, как изменяется pH среды.

- | | | |
|--|--|--|
| 206.a) AlCl ₃ | б) CH ₃ COONa | в) (NH ₄) ₂ S |
| 207.a) Co(NO ₃) ₂ | б) Na ₂ CO ₃ | в) (NH ₄) ₃ PO ₄ |
| 208.a) Ni(NO ₃) ₂ | б) Na ₂ S | в) (NH ₄) ₂ CO ₃ |
| 209.a) CuCl ₂ | б) Na ₃ PO ₄ | в) Fe(CH ₃ COO) ₂ |
| 210.a) (NH ₄) ₂ SO ₄ | б) NaCN | в) Fe(CH ₃ COO) ₃ |
| 211.a) Fe(NO ₃) ₃ | б) Na ₃ BO ₃ | в) Ni(CH ₃ COO) ₂ |
| 212.a) Pb(NO ₃) ₂ | б) Na ₂ SiO ₃ | в) Mn(CH ₃ COO) ₂ |
| 213.a) CrCl ₃ | б) CH ₃ COOK | в) (NH ₄) ₂ S |
| 214.a) Al ₂ (SO ₄) ₃ | б) K ₂ CO ₃ | в) Zn(CH ₃ COO) ₂ |
| 215.a) Fe ₂ (SO ₄) ₃ | б) K ₂ S | в) CH ₃ COOAg |
| 216.a) ZnSO ₄ | б) K ₃ PO ₄ | в) (CH ₃ COO) ₂ Pb |
| 217.a) Cu(NO ₃) ₂ | б) K ₃ BO ₃ | в) Cu(CH ₃ COO) ₂ |
| 218.a) FeCl ₃ | б) K ₂ SiO ₃ | в) (NH ₄) ₂ SO ₃ |
| 219.a) Al(NO ₃) ₃ | б) KCN | в) (CH ₃ COO) ₂ Hg |
| 220.a) CuSO ₄ | б) Ca(CH ₃ COO) ₂ | в) (NH ₄) ₃ PO ₄ |
| 221.a) BiCl ₃ | б) Ba(CH ₃ COO) ₂ | в) (NH ₄) ₂ CO ₃ |
| 222.a) FeCl ₂ | б) BeS | в) Ni(CH ₃ COO) ₂ |
| 223.a) AlCl ₃ | б) CH ₃ COONa | в) (NH ₄) ₂ SO ₃ |
| 224.a) Bi(NO ₃) ₃ | б) Na ₂ CO ₃ | в) Fe(CH ₃ COO) ₂ |
| 225.a) ZnCl ₂ | б) Na ₂ S | в) Fe(CH ₃ COO) ₃ |
| 226.a) Zn(NO ₃) ₂ | б) Na ₃ PO ₄ | в) Ni(CH ₃ COO) ₂ |
| 227.a) NiSO ₄ | б) NaCN | в) Mn(CH ₃ COO) ₂ |
| 228.a) NiCl ₂ | б) Na ₃ BO ₃ | в) Zn(CH ₃ COO) ₂ |
| 229.a) CoCl ₂ | б) Na ₂ SiO ₃ | в) CH ₃ COOAg |
| 230.a) CoSO ₄ | б) (CH ₃ COO) ₂ Sr | в) (NH ₄) ₃ PO ₄ |
| 231.a) Fe ₂ (SO ₄) ₃ | б) K ₂ CO ₃ | в) Pb(CH ₃ COO) ₂ |
| 232.a) FeSO ₄ | б) K ₂ S | в) Hg(CH ₃ COO) ₂ |
| 233.a) Pb(NO ₃) ₂ | б) K ₃ PO ₄ | в) Cu(CH ₃ COO) ₂ |
| 234.a) Mn(NO ₃) ₂ | б) KCN | в) (NH ₄) ₂ SO ₃ |
| 235.a) MnSO ₄ | б) K ₂ SiO ₃ | в) (NH ₄) ₂ CO ₃ |

Тема 10. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Электрохимические процессы - гетерогенные окислительно-восстановительные процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или протекающие под воздействием тока на границе раздела электрод-раствор или расплав электролита. Электрохимические реакции протекают в химических источниках электрической энергии: гальванических элементах, аккумуляторах, топливных элементах, при электрической коррозии металлов и сплавов, в процессах электролиза и др.

При погружении металла в раствор, содержащий ионы этого металла, на границе раздела металл - раствор устанавливается подвижное равновесие:



Этому равновесию соответствует определенный скачок потенциала на границе раздела фаз, называемый *равновесным электродным потенциалом*. Электродный потенциал можно вычислить по уравнению **Нернста**:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{\text{Me}^{n+}},$$

где $\varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ - стандартный потенциал электрода, В; n - количество электронов в электродной реакции (заряд иона металла); $a_{\text{Me}^{n+}}$ - активность ионов металла в растворе, моль/л.

Стандартные электродные потенциалы некоторых металлов представлены в табл. 5.

В растворах слабых электролитов активность ионов металла может быть найдена по уравнению

$$a_{\text{Me}^{n+}} = C_M \cdot \alpha \cdot \beta,$$

где C_M - молярная концентрация электролита, моль/л; α - степень диссоциации; β - число ионов металла, образующихся при диссоциации одной молекулы вещества электролита.

Таблица 5

Электрод	$\varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$	Электрод	$\varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$
Li^+/Li	-3,045	Ni^{2+}/Ni	-0,250
K^+/K	-2,924	Sn^{2+}/Sn	-0,136
Ca^{2+}/Ca	-2,866	Pb^{2+}/Pb	-0,126
Na^+/Na	-2,714	Fe^{2+}/Fe	-0,037
Mg^{2+}/Mg	-2,363	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	0,000
Be^{2+}/Be	-1,847	Cu^{2+}/Cu	+0,337
Al^{3+}/Al	-1,663	Cu^+/Cu	+0,520
Ti^{2+}/Ti	-1,630	Hg/Hg	+0,788
Mn^{2+}/Mn	-1,170	Ag^+/Ag	+0,799
Zn^{2+}/Zn	-0,763	Hg^{2+}/Hg	+0,850
Cr^{3+}/Cr	-0,744	Pt^{2+}/Pt	+1,188
Fe^{2+}/Fe	-0,440	Au^{3+}/Au	+1,498
Cd^{2+}/Cd	-0,403	Au^+/Au	+1,692
Co^{2+}/Co	-0,277	—	—

Применительно к растворам сильных электролитов ионов металла рассчитывается активность по формуле

$$C_{\text{Me}^{n+}} = C_m \gamma b,$$

где γ - коэффициент активности ионов в растворе.

Коэффициент активности учитывает электростатическое взаимодействие между ионами в растворе электролита. Принято считать, что диссоциация молекул на ионы в растворах сильных электролитов происходит полностью, поэтому степень диссоциации $\alpha = 1$.

Стандартные потенциалы металлических электродов определяют по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого условно принят равным нулю. Если давление газообразного водорода соответствует стандартным условиям, а концентрация ионов водорода в растворе отличается от стандартных условий, т.е. больше или меньше 1 моль/л, то потенциал водородного электрода может быть вычислен по формуле, полученной из *уравнения Нернста*. Для растворов слабых электролитов

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}} = 0,059 \cdot \lg[\text{H}^+]$$

Для сильных электролитов

$$\varphi_{H^+/-} = 0,059 \cdot \lg a_{H^+}$$

Потенциал водородного электрода можно выразить и через водородный показатель - pH раствора. Так как $pH = -\lg[H^+]$, то

$$\varphi_{H^+/-} = -0,059 \cdot pH$$

Из двух любых электродов, имеющих различные потенциалы, можно собрать гальванический элемент. Электрод, имеющий более электроотрицательный потенциал, считается анодом, а более положительный - катодом. Разность потенциалов катода и анода при силе тока во внешней цепи, близкой к нулю, составляет электродвижущую силу (ЭДС) элемента $\text{ЭДС} = \varphi_k - \varphi_a$.

При работе гальванического элемента на аноде протекают реакции окисления, на катоде - восстановления.

Задача. Вычислите потенциалы медного и никелевого электродов, погруженных в растворы сульфата меди и сульфата никеля с концентрациями $C_m = 0,1$ моль/л CuSO_4 (коэффициент активности ионов $\gamma = 0,16$) и $C_m = 0,1$ моль/л NiSO_4 (коэффициент активности ионов $\gamma = 0,15$). Составьте схему гальванического элемента, вычислите ЭДС элемента, напишите электронные уравнения реакций, протекающих на электродах, суммарную окислительно-восстановительную реакцию работы гальванического элемента.

Решение. Равновесный потенциал электрода рассчитывается по уравнению Нернста. Потенциал медного электрода:

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{Cu^{2+}}; a_{Cu^{2+}} = C_m \cdot \gamma \cdot \beta,$$

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 \cdot 0,16 \cdot 1 = +0,286 \text{ В.}$$

Потенциал никелевого электрода

$$\varphi_{Ni^{2+}/Ni} = +0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 \cdot 0,15 \cdot 1 = -0,3 \text{ В.}$$

Так как потенциал никелевого электрода более отрицателен, то никелевый электрод в данном элементе является анодом, а медный - катодом. Реакции на электродах:

- на аноде $Ni^0 - 2e^- = Ni^{2+}$ - окисление;
- на катоде $Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0$ - восстановление.

Суммарная окислительно-восстановительная реакция в элементе:

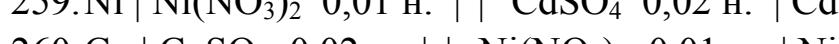
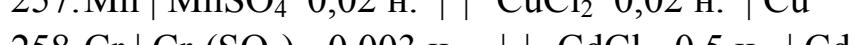
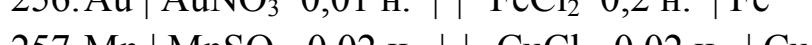
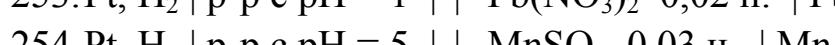
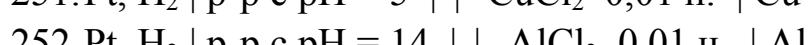
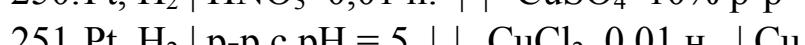
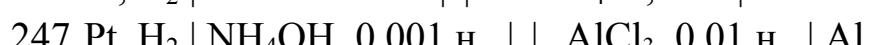
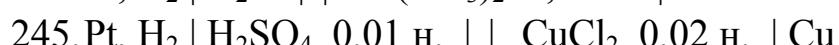
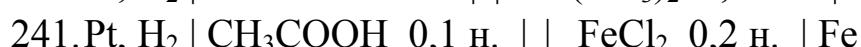
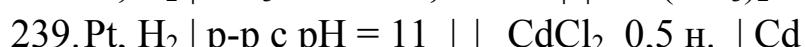
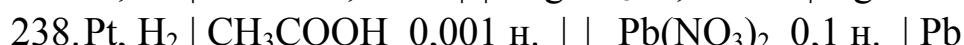
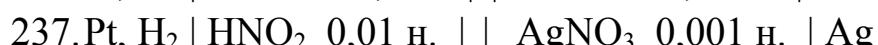


Схема (условное обозначение) гальванического элемента:



Контрольные вопросы и задачи

Рассчитать ЭДС следующих гальванических элементов:



Тема 11. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозией металлов называется процесс разрушения металлических материалов вследствие химического или электрохимического взаимодействия с внешней средой.

В основе процессов электрохимической коррозии лежит работа короткозамкнутых микро- или макрогальванических элементов (коррозионных гальванопар). Причинами возникновения гальванопар могут служить контакт двух металлов, соприкасающихся с раствором электролита, примеси в металлах, контакт металла с его оксидом, электрохимическая неоднородность поверхности металлов и т.д.

На участках с более отрицательными значениями потенциалов, являющихся анодами, протекает процесс окисления металла по реакции

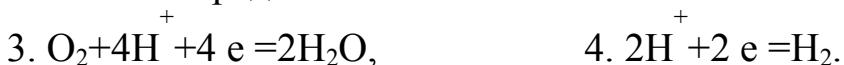


с переходом ионов металла в раствор электролита и возникновением некомпенсированных электронов в металле. Эти электроны самопривольно переходят на участки с более положительными потенциалами (катодные участки) и обусловливают реакцию восстановления каких-либо окислителей (деполяризаторов). В большинстве случаев катодными деполяризаторами являются растворенный в электролите молекулярный кислород воздуха или ионы водорода, которые восстанавливаются на катоде по уравнениям:

- в нейтральных и щелочных средах:



- в кислых средах:



Принципиальная возможность протекания процесса электрохимической коррозии определяется соотношением

$$\varphi_k > \varphi_a,$$

т.е. для электрохимического окисления металла (анода) необходимо присутствие окислителя – деполяризатора, равновесный потенциал которого более положителен по сравнению с потенциалом металла в данных условиях. При соблюдении условий

$$\varphi_k - \varphi_a > 0 \text{ и } \Delta G = - nF(\varphi_k - \varphi_a) < 0$$

возможно самопроизвольное протекание процесса.

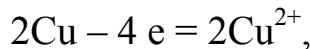
Для определения катодного процесса необходимо сравнить потенциал корродирующего металла (анода) в данных условиях с равновесным потенциалом водородного или кислородного электродов. Если $\phi_{\text{Me}} < \phi_{\text{H}_2}$, то на катоде в основном восстанавливается водород по реакциям 2 или 4. Если $\phi_{\text{O}_2} > \phi_{\text{Me}} > \phi_{\text{H}_2}$, на катоде восстанавливается только молекулярный кислород по реакциям 3 или 1 (см. с. 70).

Пример. Рассмотреть коррозионный процесс, возникающий при нарушении сплошности серебряного покрытия на медном изделии в кислой (раствор HCl), нейтральной (раствор NaCl) и щелочной (раствор NaOH) средах.

Из таблицы электродных потенциалов в различных электролитах при 25 °C находим их численные значения (табл. 6):

а) в кислой среде:

$\phi_{\text{Cu}} = +0,154$ В; $\phi_{\text{Ag}} = +0,277$ В. В образующейся гальванопаре медь – анод, серебро – катод, так как $\phi_{\text{O}_2} > \phi_{\text{Cu}} > \phi_{\text{H}_2}$ ($\phi_{\text{H}_2} = -0,050$ В; $\phi_{\text{O}_2} = +1,173$), то реакция на аноде:



реакция на катоде:

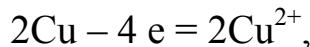


б) в нейтральной среде:

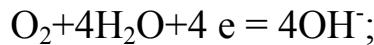
$\phi_{\text{Cu}} = +0,07$ В; $\phi_{\text{Ag}} = +0,277$ В; медь – анод, серебро – катод.

$\phi_{\text{H}_2} = -0,413$ В; $\phi_{\text{O}_2} = +0,805$ В

реакция на аноде:



реакция на катоде:



в) в щелочной среде:

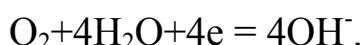
$\phi_{\text{Cu}} = +0,027$ В; $\phi_{\text{Ag}} = +0,3$ В; медь – анод, серебро – катод.

$\phi_{\text{H}_2} = -0,765$ В; $\phi_{\text{O}_2} = +0,442$ В

реакция на аноде:



реакция на катоде:



Во всех трех средах $\phi_{\text{Cu}} < \phi_{\text{Ag}}$. Следовательно, при нарушении сплошности серебряного покрытия в коррозионной гальванопаре Cu – Ag серебро является катодом и электрохимически не защищает медь от коррозии, а, наоборот, способствует разрушению медного изделия.

Таблица 6

Электрод	Кислая среда 0,1 М HCl	Щелочная среда 0,1 М NaOH	Нейтральная среда, 3%-ный раствор NaCl
Al	-0,493	-1,403	-0,577
Zn	-0,769	-1,126	-0,772
Cr	-0,039	-0,412	-0,032
Fe	-0,328	-0,161	-0,255
Cd	-0,510	-0,565	-0,530
Ni	-0,031	-0,126	-0,023
Pb	-0,233	-0,511	-0,238
Cu	+0,154	+0,027	+0,070
Ag	+0,277	+0,300	+0,277
Au	+0,348	+0,245	+0,250
H ₂	-0,059	-0,765	-0,413
O ₂	+1,173	+0,442	+0,805
Sn	-0,248	-0,127	-0,429

Контрольные вопросы и задачи

261. Хромированное железо имеет царапины, нарушающие сплошность покрытия. Напишите уравнения химических процессов, протекающих на катодных и анодных участках в кислых, нейтральных и щелочных средах в результате коррозии данного изделия. Укажите, в какой среде железо будет защищено от коррозии более надёжно.
262. При никелировании железные изделия сначала покрывают медью, а затем никелем. Напишите уравнения реакций, протекающих на анодных и катодных участках в кислых, щелочных и нейтральных средах при повреждении этого двухслойного покрытия. Определите, в какой среде коррозия идёт наиболее интенсивно.
263. Напишите уравнения реакций, протекающих при коррозии луженой жести (железа, покрытого оловом) в кислой, щелочной и нейтральной средах при нарушении целостности покрытия. Определите, в какой среде железо более надёжно защищено от коррозии.
264. Латунь, как известно, содержит 60 % Cu и 40 % Zn. Определите, в каких средах (щелочной, кислой, нейтральной) происходит кор-

- розия латуни. Напишите уравнения реакций, протекающих на анодных и катодных участках при коррозии детали из латуни в щелочной, кислой и нейтральной средах.
265. Железная деталь, покрытая кадмием, имеет трещины, нарушившие целостность покрытия. Напишите уравнения реакций, протекающих на анодных и катодных участках при коррозии этой детали в щелочной, кислой и нейтральной средах.
266. На изделие из углеродистой стали нанесено кадмievое покрытие. Напишите уравнения реакций, протекающих на анодных и катодных участках в результате коррозии в кислой, щелочной, нейтральной средах при нарушении целостности кадмievого покрытия. Укажите, в какой среде коррозия стали идёт наиболее интенсивно.
267. Конструкционный узел состоит из сконтализированных пластин из цинка, железа и никеля. Напишите уравнения реакций процессов, протекающих на анодном и катодном участках при коррозии данной системы отдельно в кислой, щелочной и нейтральной средах.
268. На конструкции из луженой меди имеются трещины. Напишите уравнения реакций тех процессов, которые будут протекать при коррозии данной конструкции в кислой, щелочной и нейтральной средах.
269. Конструкционный узел состоит из сконтализированных алюминиевых, цинковых и хромовых пластин. Напишите уравнения реакций процессов, которые будут протекать в кислой, щелочной, нейтральной средах при коррозии узла.
270. На железное изделие нанесено пористое кадмievое покрытие. Напишите уравнения реакций тех процессов, которые будут протекать на анодных и катодных участках при коррозии этого изделия в кислой, щелочной и нейтральной средах. Определите, в какой среде железное изделие будет более надёжно защищено от коррозии.
271. Конструкционный узел состоит из сконтализированных между собой железной и оловянной пластин. Напишите уравнения реакций, которые будут протекать на анодном и катодном участках при коррозии данного узла в кислых, щелочных и нейтральных средах.
272. На медную пластину нанесено пористое покрытие из серебра. Будет ли данная пластина подвергаться коррозии? Если будет, то в

каких средах (кислой, щелочной или нейтральной). Напишите уравнения реакций тех процессов, которые будут протекать на анодных и катодных участках при коррозии.

273. Черновой никель содержит медные включения. Напишите уравнения реакций тех процессов, которые будут протекать на анодных и катодных участках при коррозии изделия из чернового никеля в кислой, щелочной и нейтральной средах.
274. Конструкционный узел состоит из железной и хромовой пластин, сконтализированных между собой. Напишите уравнения реакций тех процессов, которые будут протекать на анодных и катодных участках при коррозии данного узла в кислой, щелочной и нейтральной средах.
275. Конструкционный узел состоит из сконтализированных медной, никелевой и железной пластин. Как будет вести себя данный узел в кислой, щелочной и нейтральной средах? Напишите уравнения тех реакций, которые будут протекать на анодных и катодных участках в каждой из этих сред в случае возникновения процесса коррозии.
276. Конструкционный узел состоит из сконтализированных цинковой и алюминиевой пластин. Напишите уравнения тех реакций, которые будут протекать на анодных и катодных участках при коррозии данного узла поочерёдно в кислой, щелочной и нейтральной средах.
277. Железные изделия покрыты медью. Напишите уравнения реакций, протекающих на анодных и катодных участках при коррозии в кислых, щелочных и нейтральных средах, если целостность покрытия нарушена. В какой среде процесс коррозии железа идёт наиболее интенсивно?
278. Железные детали покрыты свинцом. Однако в процессе эксплуатации целостность покрытия нарушена. Напишите уравнения реакций тех процессов, которые будут протекать на анодных и катодных участках в процессе коррозии данных деталей в кислой, щелочной и нейтральной средах.
279. Две железные пластины скреплены друг с другом медными защёлками. Конструкция поочерёдно находится в нейтральной, кислой и щелочной средах. В каких средах и как будет протекать процесс коррозии? Напишите уравнения реакций тех процессов,

которые будут протекать на анодных и катодных участках в результате коррозии в каждой среде.

280. Цинковая и никелевая пластины скреплены друг с другом. Как будет протекать процесс коррозии в кислой, щелочной и нейтральной средах? Напишите уравнения реакций тех процессов, которые будут протекать на анодных и катодных участках в результате коррозии в каждой среде.
281. Две цинковые пластины скреплены друг с другом медными заклёпками. Данная конструкция поочерёдно находится в кислой, щелочной и нейтральной средах. Напишите уравнения реакций тех процессов, которые протекают на анодном и катодном участках при коррозии в каждой указанной среде.
282. Как известно, чугун легко подвергается коррозии. Почему? Напишите уравнения реакций тех процессов, которые протекают на анодных и катодных участках при коррозии чугуна в кислой, щелочной и нейтральной средах.
283. Как известно, углеродистые стали подобно чугуну подвергаются коррозии. Какие процессы протекают на анодных и катодных участках при коррозии стали в кислой, щелочной и нейтральной средах? Напишите уравнения соответствующих реакций. Почему легированные стали не подвергаются коррозии?
284. Конструкционный узел состоит из сконтаченных хромовой и оловянной пластин. Напишите уравнения реакций, протекающих на анодных и катодных участках в процессе коррозии данного узла в кислой, щелочной и нейтральной средах.
285. Как известно, медная проволока при длительном нахождении на воздухе покрывается зелёным налётом. Почему? Напишите уравнение соответствующей реакции. Что будет происходить с медной проволокой, если её сконтачить с алюминиевой проволокой и поместить поочерёдно в кислую, щелочную и нейтральную среды? Напишите уравнения реакций тех процессов, которые будут протекать на анодных и катодных участках в каждой указанной среде.
286. Кровельное железо, т.е. железо, покрытое цинком, при нарушении целостности покрытия подвергается коррозии. Напишите уравнения тех реакций, которые будут протекать на анодных и катодных участках в кислой, щелочной и нейтральной средах.
287. Конструкционный узел состоит из двух сконтаченных алюминиевыми заклёпками никелевых пластин. Напишите уравнения

реакций тех процессов, которые будут протекать при коррозии данного узла в кислой, щелочной и нейтральной средах.

288. Бронзовые изделия на воздухе покрываются зелёным налётом. Почему? Напишите уравнения соответствующих реакций. Будет ли образовываться зелёный налёт, если бронзовое изделие сконтализировать с алюминием? Напишите уравнения реакций тех процессов, которые будут возникать на анодных и катодных участках, если сконтализированное с алюминием бронзовое изделие будет находиться в кислой, щелочной и нейтральной средах.
289. Как известно, и алюминий, и магний довольно устойчивы на воздухе. Что будет, если эти два металла сконтализировать и помешать поочерёдно в кислую, щелочную и нейтральную среды? Напишите уравнения реакций соответствующих процессов, протекающих на анодных и катодных участках.
290. Чистый титан, как известно, коррозионно устойчив на воздухе, хотя его стандартный электродный потенциал имеет отрицательное значение. Почему? Что будет происходить с титаном, если его сконтализировать с железным бруском? Напишите уравнения соответствующих реакций, протекающих на анодных и катодных участках при коррозии сконтализированного с железом титана в кислой, щелочной и нейтральной средах.

Тема 12. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролизом называют окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита. Электролиз осуществляют с помощью источников тока в устройствах, называемых электролизерами. Электрод, соединенный с отрицательным полюсом источника тока, называют катодом, а электрод, подключенный к положительному полюсу, анодом. На аноде протекают реакции окисления, на катоде - восстановления.

Процессы электролиза могут проходить с растворимым или нерастворимым анодом. Типичным случаем электролиза с растворимым анодом является электролиз водного раствора соли, содержащей ионы металла, из которого сделан анод, например электролиз раствора хлорида никеля с никелевым анодом.



реакция на аноде:

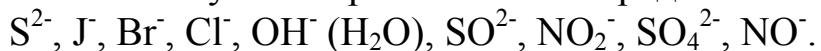


реакция на катоде:



Нерастворимые аноды сами не принимают участие в окислительном процессе, а являются только переносчиками электронов. В качестве нерастворимых анодов могут быть использованы графит, инертные металлы, такие как платина, иридий и другие. На нерастворимых анодах протекают реакции окисления восстановителей, находящихся в растворе.

Отрицательные ионы (чаще всего кислотные остатки) окисляются на аноде в определенной последовательности. По активности к окислению анионы могут быть расположены в ряд:



При характеристике каждой реакции следует иметь в виду, что последовательность восстановления ионов металлов зависит от их потенциалов. Если в растворе одновременно находятся ионы двух или нескольких металлов, то в первую очередь восстанавливаются ионы того металла, который имеет более положительный потенциал. Если потенциалы двух металлов близки, то наблюдается совместное выделение двух металлов, т. е. образуется сплав. В водных растворах на катоде совместно с такими металлами, как цинк, хром, марганец и другими, могут восстанавливаться также ионы водорода. В растворах, содержащих ионы щелочных и щелочноземельных металлов (стандартный потенциал которых отрицательнее, чем -1,5 В), на катоде при электролизе выделяется только водород.

Масса окисленного или восстановленного на электродах вещества может быть рассчитана согласно закону Фарадея

$$m = \frac{M_\Theta I \tau}{F},$$

где m - масса вещества, г; M_Θ - эквивалентная масса, г/моль; I - сила тока, А; τ - время, с; F - константа Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль.

Если при электролизе на электродах выделяются вещества в газообразном состоянии, то объем можно подсчитать по формуле

$$V = \frac{V_\Theta I \tau}{F},$$

где V - объем газа, л; V_Θ - эквивалентный объем газа, л/моль.

Задача 1. Определить массу меди, выделившуюся при электролизе раствора CuSO_4 в течение одного часа при силе тока 2,68 А.

Решение. Согласно закону Фарадея

$$m = \frac{M_e I \tau}{F},$$

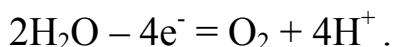
где m - масса вещества, г; M_e - эквивалентная масса, г/моль; I - сила тока, А; τ - время электролиза, с. Эквивалентная масса меди $63,54 / 2 = 31,77$ г/моль. Подставив в формулу значения $I = 2,68$ А; $\tau = 3600$ с, получим

$$m = \frac{31,77 \cdot 2,68 \cdot 3600}{96500} = 3,18 \text{ г.}$$

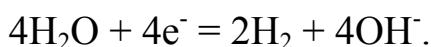
Задача 2. Сколько граммов гидроксида калия образовалось у катода при электролизе K_2SO_4 , если на аноде выделилось 11,2 л кислорода (н.у.)?

Решение. Реакции на аноде и катоде при электролизе сульфата калия.

Анод:



Катод:



Под действием электрического поля ионы K^+ идут к катоду, а на электроде восстанавливается водород из воды. В растворе около катода образуется щелочь KOH в количестве, эквивалентном выделившемуся водороду или кислороду. Эквивалентный объем кислорода

$$V_e = V_m / 4 = 22,4 / 4 = 5,6 \text{ л/моль.}$$

Следовательно, выделившиеся на аноде 11,2 л кислорода составляют 2 моль эквивалента. Столько же молей KOH образуется у катода, т.е. $56,11 \cdot 2 = 112,22$ г/моль (56,11 г/моль-экв. - мольная масса эквивалентов гидроксида калия).

Контрольные вопросы и задачи

291. Рассчитайте, какой силы должен быть электрический ток, чтобы за 4 ч электролиза сульфата калия у катода образовалось 22,4 г едкого калия. Определите, сколько для этого потребуется 1 М раствора сульфата калия.
292. Рассчитайте время, которое необходимо для выделения всего хрома из 500 мл 0,6 н. раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ при силе тока 2,68 А. Предположите, что всё электричество расходуется на выделение хрома.

293. Через раствор хлорида двухвалентного металла пропускали электрический ток силой 2,5 А в течение 5,36 ч, при этом масса соли в растворе уменьшилась на 32,5 г. Назовите соль.
294. Вычислите время, необходимое для выделения 11,17 г железа из 1 л 1 М раствора FeSO_4 при силе тока в 1,34 А. Определите, сколько граммов железа осталось ещё в электролите.
295. Вычислите, какой силой тока надо проводить электролиз расплавленного PbCl_2 массой 1 кг, чтобы за 1 ч выделилось 1,12 л газообразного хлора. Рассчитайте также массу хлорида свинца, оставшегося после прекращения электролиза.
296. Вычислите, сколько времени потребуется для выделения 16 г из 1 л 1 М раствора CuSO_4 при силе тока 10 А. Сколько меди осталось в растворе после прекращения электролиза?
297. Рассчитайте, сколько времени должен длиться электролиз, чтобы при силе тока 10 А разложить на водород и кислород 1 кг воды. Определите, сколько получится кислорода и водорода.
298. Рассчитайте, сколько времени должен длиться электролиз водного раствора хлорида натрия, чтобы при силе тока 10 А получить у катода 200 г NaOH . Определите, сколько израсходовано NaCl .
299. При прохождении электрического тока силой 1,5 А в течение 30 мин через раствор соли трехвалентного металла на катоде выделилось 1,07 г металла. Определите атомную массу металла и назовите этот металл.
300. Рассчитайте, сколько времени должен длиться электролиз, чтобы при силе тока 5 А выделилось на катоде 50 г меди из 1 л 1 М водного раствора CuSO_4 . Сколько меди остается ещё в растворе после прекращения электролиза?
301. Рассчитайте силу тока, при которой в течение 30 мин следуетвести электролиз водного раствора NaOH , чтобы на катоде получить 1,68 л газа (н. у.). Назовите этот газ. Определите также, сколько и какого газа выделилось на аноде.
302. Через раствор хлорида двухвалентного металла пропускали электрический ток силой 5 А в течение 1,34 ч, при этом содержание соли в растворе уменьшилось на 23,7 г. Назовите соль.
303. Определите, сколько времени должен длиться электролиз водного раствора CuSO_4 , чтобы при силе тока 10 А на катоде выделился 1 кг меди. Определите, сколько литров 1 н. раствора CuSO_4 для этого потребовалось, если происходило выделение всей меди из раствора.

304. Рассчитайте, сколько времени должен длиться электролиз 5 л 0,7 н. раствора H_2SO_4 , чтобы концентрация кислоты стала 1 н. Электролиз проводится при силе тока 10 А.
305. При электролизе 5 л 0,1 н. раствора CuSO_4 при силе тока 5 А на аноде выделилось 0,56 л газообразного продукта, измеренного при н.у. Определите, сколько времени длится электролиз, назовите газообразный продукт, выделившийся на аноде. Определите, сколько соли осталось в растворе после прекращения электролиза.
306. Расчет показал, что для хромирования предложенной детали необходимо израсходовать 5 г хрома. Определите, сколько времени должен длиться электролиз при силе тока 5 А и сколько будет израсходовано 1 М раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, если считать, что весь хром из раствора выделяется.
307. Через раствор нитрата двухвалентного металла пропустили ток силой 2 А в течение 40 мин, при этом на катоде выделилось 4,992 г металла. Назовите соль. Определите также, сколько и какого вещества выделилось на катоде.
308. При электролизе водного раствора Na_2SO_4 на аноде выделилось 6 л кислорода при 25°C и при 750 мм рт. ст. Рассчитайте, сколько времени длился электролиз, если сила тока была 5 А. Определите также, сколько щёлочи образовалось за это время у катода.
309. Рассчитайте, сколько времени должен длиться электролиз для того, чтобы повысить концентрацию 1 л раствора H_2SO_4 с 0,5 до 1 М. Сила тока равна 5 А.
310. Рассчитайте, сколько времени должен длиться электролиз водного раствора хлорида калия, чтобы при силе тока 5 А у катода образовалось 100 г KOH . Определите, сколько при этом будет израсходовано KCl .
311. Рассчитайте время, которое необходимо для выделения всего олова из 1 л 0,5 н. раствора SnSO_4 при силе тока 3 А. Какой объём газообразного продукта выделится на аноде ($t = 20^\circ\text{C}$, $p = 755$ мм рт. ст.)?
312. При электролизе водного раствора ZnSO_4 в течение 40 мин при силе тока 6 А на катоде выделилось 0,116 л водорода при температуре 20°C и давлении 753 мм рт. ст. Определите массу цинка, выделившегося на катоде одновременно с водородом.
313. Рассчитайте силу тока, которая необходима для того, чтобы за 1 ч электролиза 5 л 1 М раствора SnCl_2 на катоде выделилось всё

олово. Определите, сколько литров хлора выделится при этом на аноде.

314. Рассчитайте, сколько времени должен длиться электролиз, чтобы при силе тока 5 А повысить в 2 раза концентрацию 500 мл 0,5 М раствора KOH.
315. Рассчитайте силу тока, необходимую для выделения всего свинца из 500 мл 0,1 н. раствора $Pb(NO_3)_2$, если электролиз предполагается вести в течение 30 мин.
316. Рассчитайте время, необходимое для выделения 10 г олова из 500 мл 1 н. раствора $SnCl_2$ при силе тока 5 А. Определите, сколько граммов хлорида олова останется в растворе после окончания электролиза.
317. Рассчитайте, сколько граммов щёлочи образуется у катода при электролизе 700 мл 0,5 н. раствора NaCl в течение 5 мин при силе тока 5 А. Определите, насколько уменьшилась концентрация хлорида натрия.
318. При электролизе 800 мл 1 н. раствора $CuSO_4$ в течение 40 мин на катоде выделилось 20 г меди. Рассчитайте силу тока и определите, сколько кислорода выделилось при этом на аноде и сколько $CuSO_4$ осталось в растворе после прекращения электролиза.
319. При прохождении тока силой 3 А в течение 15 мин через раствор соли трехвалентного металла выделилось 1,07 г металла. Назовите металл.
320. При силе тока 5 А выделили 5 г серебра из 0,5 л 1 н. раствора $AgNO_3$. Определите время, в течение которого длился электролиз, и сколько граммов серебра осталось в растворе после прекращения электролиза.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Варианты заданий и номера задач

Вариант	Номера задач												
1	25	55	80	105	130	155	180	205	235	260	290	320	
2	24	54	79	104	129	154	179	204	234	259	289	319	
3	23	53	78	103	128	153	178	203	233	258	288	318	
4	22	52	77	102	127	152	177	202	232	257	287	317	
5	21	51	76	101	126	151	176	201	231	256	286	316	
6	20	50	75	100	125	150	175	200	230	255	285	315	
7	19	49	74	99	124	149	174	199	229	254	284	314	
8	18	48	73	98	123	148	173	198	228	253	283	313	
9	17	47	72	97	122	147	172	197	227	252	282	312	
10	16	46	71	96	121	146	171	196	226	251	281	311	
11	15	45	70	95	120	145	170	195	225	250	280	310	
12	14	44	69	94	119	144	169	194	224	249	279	309	
13	13	43	68	93	118	143	168	193	223	248	278	308	
14	12	42	67	92	117	142	167	192	222	247	277	307	
15	11	41	66	91	116	141	166	191	221	246	276	306	
16	10	40	65	90	115	140	165	190	220	245	275	305	
17	9	39	64	89	114	139	164	189	219	244	274	304	
18	8	38	63	88	113	138	163	188	218	243	273	303	
19	7	37	62	87	112	137	162	187	217	242	272	302	
20	6	36	61	86	111	136	161	186	216	241	271	301	
21	5	35	60	85	110	135	160	185	215	240	270	300	
22	4	34	59	84	109	134	159	184	214	239	269	299	
23	3	33	58	83	108	133	158	183	213	238	268	298	
24	2	32	57	82	107	132	157	182	212	237	267	297	
25	1	31	56	81	106	131	156	181	211	236	266	296	
26	25	30	80	104	130	154	180	205	210	260	265	295	
27	24	29	78	105	128	155	178	204	209	259	264	294	
28	23	28	79	102	129	152	179	203	208	258	263	293	
29	22	27	77	103	127	153	177	202	207	257	262	292	
30	21	26	76	100	125	151	176	201	206	256	261	291	
31	20	55	74	101	126	150	174	200	235	255	290	320	
32	19	54	75	99	123	147	175	199	234	254	289	319	
33	18	53	72	96	124	149	172	198	233	253	288	318	
34	17	52	73	97	121	148	171	197	232	252	287	317	
35	16	51	71	98	122	145	170	196	231	251	286	316	
36	15	50	69	93	120	146	168	195	230	250	285	315	
37	14	49	70	95	118	142	173	194	229	249	284	314	
38	13	48	67	94	119	144	169	193	228	248	283	313	
39	12	47	68	91	115	143	167	192	227	247	282	312	

Продолжение

Вариант	Номера задач											
40	11	46	65	92	114	138	166	191	226	246	281	311
41	10	45	66	89	117	141	165	190	225	245	280	310
42	9	44	60	90	116	140	164	189	224	244	279	309
43	8	43	61	87	113	137	163	188	223	243	278	308
44	7	42	64	88	111	135	162	187	222	242	277	307
45	6	41	63	85	112	139	161	186	221	241	276	306
46	5	40	59	86	108	136	160	185	220	240	275	305
47	4	39	58	82	110	133	159	184	219	239	274	304
48	3	38	57	84	109	132	158	183	218	238	273	303
49	2	37	56	83	106	134	157	182	217	237	272	302
50	1	36	80	81	130	131	156	181	216	236	271	301
51	20	51	77	103	129	155	156	205	215	260	270	300
52	21	52	78	104	128	154	157	204	214	259	269	299
53	22	53	79	105	127	153	158	203	213	258	268	298
54	23	54	76	100	124	152	159	202	212	257	267	297
55	24	55	75	101	125	151	160	201	211	256	266	296
56	25	50	74	102	126	150	161	200	210	255	265	295
57	19	48	72	96	120	144	162	199	209	254	264	294
58	18	49	73	97	121	145	163	198	208	253	263	293
59	17	46	70	94	118	146	164	197	207	252	262	292
60	16	45	69	93	117	143	165	196	206	251	261	291
61	15	47	71	99	123	149	166	195	235	250	290	320
62	14	43	67	95	122	148	167	194	234	249	289	319
63	13	44	66	98	119	147	168	193	233	248	288	318
64	12	41	68	90	114	138	169	192	232	247	287	317
65	11	42	65	92	115	139	170	191	231	246	286	316
66	10	39	63	91	113	142	171	190	230	245	285	315
67	9	40	62	86	110	134	172	189	229	244	284	314
68	8	37	61	85	109	133	173	188	228	243	283	313
69	7	38	64	87	116	140	174	187	227	242	282	312
70	6	35	59	83	107	131	175	186	226	241	281	311
71	5	34	58	82	112	141	176	185	225	240	280	310
72	4	36	60	89	111	137	177	184	224	239	279	309
73	3	32	57	81	108	132	178	183	223	238	278	308
74	2	33	56	94	106	135	179	182	222	237	277	307
75	1	31	70	100	107	136	180	181	221	236	276	306
76	25	30	69	99	115	131	156	181	220	260	275	305
77	24	29	68	98	114	132	180	182	219	259	274	304
78	23	28	67	97	113	133	179	183	218	258	273	303
79	22	27	66	96	112	134	178	184	217	257	272	302

Окончание

Вариант	Номера задач											
	21	26	65	95	111	135	177	185	216	256	271	301
80	21	26	65	95	111	135	177	185	216	256	271	301
81	20	27	64	94	110	136	176	186	215	255	270	300
82	19	28	63	93	109	137	175	187	214	254	269	299
83	18	29	62	92	108	138	174	188	213	253	268	298
84	17	30	61	91	107	139	173	189	212	252	267	297
85	16	32	60	90	106	140	172	190	211	251	266	296
86	15	33	71	89	130	141	171	191	210	250	265	295
87	14	34	72	88	129	142	170	192	209	249	264	294
88	13	35	73	87	116	143	169	193	208	248	263	293
89	12	36	74	86	117	144	168	194	207	247	262	292
90	11	37	75	85	118	145	167	195	206	246	261	291
91	10	38	76	84	119	146	166	196	235	245	290	320
92	9	45	77	83	120	147	165	197	234	244	289	319
93	8	46	78	82	121	148	164	198	233	243	288	318
94	7	47	79	81	122	149	163	199	232	242	287	317
95	6	48	80	105	123	150	162	200	231	241	286	316

Библиографический список

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. - Л. : Химия, 1985. - 704 с.
2. Орлин, Н. А. Строение атома и химическая связь / Н. А. Орлин. – Иваново : Иванов. энерг. ин-т, 1976. - 116 с.
3. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н. Л. Глинка. - Л. : Химия, 1988. - 272 с.
4. Зайцев, О. С. Общая химия. Состояние вещества и химические реакции / О. С. Зайцев. - М. : Химия, 1990. - 352 с.
5. Новиков, Г. И. Общая химия / Г. И. Новиков. - М. : Высш. шк., 1988. - 256 с.
6. Методические указания к лабораторным работам по общей химии. Полумикрометод / под ред. А. И. Манакова ; Владим. политехн. ин-т. - Владимир, 1988. - 48 с.
7. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учеб. для вузов / Н. С. Ахметов. – 3-е изд.; перераб. и доп. - М. : Высш. шк., 1998. - 743 с. - ISBN 5-06-003363-5.
8. Коровин, Н. В. Общая химия : учеб. для техн. направлений и спец. вузов / Н. В. Коровин. - М. : Высш. шк., 1998. - 559 с. - ISBN 5-06-003771-2.
9. Лабораторный практикум по химии. Рейтинг - система организации работы студента / под ред. М. В. Ольшевского ; Владим. гос. ун-т. - Владимир, 1999. - 112 с.
10. Задания к курсовой работе по общей химии и методические указания к её выполнению / сост. Н. А. Орлин ; Владим. политехн. ин-т. - Владимир, 1989. - 60 с.
11. Химия: программа, методические указания и контрольные задания для студентов-заочников инженерно-технических (нехимических) специальностей вузов / под ред. И. Л. Шимановича. - 4-е изд. - М. : Высш. шк., 1983. - 95 с.
12. Блинов, Л. Н. Химия: основные понятия, термины и законы : учеб. пособие / Л.Н. Блинов [и др.]. – М. : Проспект, 2010. – 160 с. – ISBN 978-5-392-01213-8.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Тема 1. ЭЛЕКТРОННЫЕ ФОРМУЛЫ ЭЛЕМЕНТОВ. КВАНТОВЫЕ ЯЧЕЙКИ. ВАЛЕНТНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА.....	5
Тема 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....	13
Тема 3. ЭКВИВАЛЕНТ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ.....	21
Тема 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....	28
Тема 5. РАСТВОРЫ.....	34
Тема 6. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ СРЕДЫ.....	45
Тема 7. ТЕРМОХИМИЯ. ЗАКОН ГЕССА. ЭНТРОПИЯ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА.....	52
Тема 8. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	58
Тема 9. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.....	63
Тема 10. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ.....	66
Тема 11. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.....	70
Тема 12. ЭЛЕКТРОЛИЗ.....	76
Приложение.....	82
Библиографический список.....	85

Учебное издание

ОРЛИН Николай Александрович
КУЗУРМАН Валентина Алексеевна
ДИДЕНКО Сергей Владимирович
и др.

ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ ДЛЯ СТУДЕНТОВ НЕХИМИЧЕСКИХ
НАПРАВЛЕНИЙ

Подписано в печать 02.03.11.
Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 5,11. Тираж 300 экз.
Заказ
Издательство
Владимирского государственного университета.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.