

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

ОБЩАЯ ХИМИЯ

**Сборник контрольных заданий
по одноименной дисциплине
для студентов нехимических специальностей**

Минск 2005

УДК 54(076)
ББК 24.1
О-28

Рассмотрен и рекомендован редакционно-издательским советом университета

Авторы:

*И.М. Жарский, В.В. Белоусова, О.Н. Комшилова,
А.А. Черник, В.Г. Матыс*

Рецензенты:

зав. кафедрой химии БНТУ, д-р хим. наук, профессор *В.Н. Яглов*;
доцент кафедры химии БНТУ, канд. техн. наук, *А.А. Меженцев*;
зав. кафедрой химии БГУИР, д-р хим. наук, профессор *И.В. Боднарь*

Общая химия : сб. контрольных заданий по одноименной
О-28 дисциплине для студентов нехимических специальностей
/ И.М. Жарский [и др.] – Мн. : БГТУ, 2005. – 88 с.

ISBN 985-434-454-1

Сборник контрольных заданий подготовлен в соответствии с программой курса «Общая химия».

Рассмотрены примеры решения некоторых типовых задач и составления уравнений химических процессов. Предлагается более 200 заданий для самостоятельной работы.

УДК 54(076)
ББК 24.1

© Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет», 2005
ISBN 985-434-454-1

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник контрольных заданий предназначен для практических занятий и для самостоятельной работы студентов нехимических специальностей в процессе изучения курса общей химии.

Изучение химии студентами 1 курса нехимических специальностей имеет некоторые особенности, связанные с необходимостью усвоения большого объема материала в течение одного семестра. Поэтому целью данного сборника является оказание помощи в усвоении студентами теоретических положений и в приобретении практических навыков в написании уравнений химических реакций и решении задач по основным разделам общей химии.

Контрольные задания включают вопросы, задачи и упражнения, охватывающие в основном весь теоретический материал курса «Общая химия».

В предлагаемом сборнике по большинству разделов курса сначала дается краткий теоретический обзор с формулировкой основных понятий и законов, затем приводятся примеры решения типовых задач с комментариями авторов и далее задания для самостоятельной работы студентов. Сборник также содержит приложение с таблицами физико-химических характеристик, необходимых для решения задач.

Систематическая работа с конспектом лекций и сборником контрольных заданий по дисциплине «Общая химия» позволит лучше изучить предмет, хорошо подготовиться к экзамену и приобрести глубокие знания, которые необходимы высококвалифицированным инженерам-механикам и технологам.

1. МОЛЯРНАЯ МАССА ЭКВИВАЛЕНТА. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Молярная масса эквивалента вещества – масса 1 моль эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества.

Например: $M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{1}{2} \cdot M\left(\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{1}{2} \cdot 98 = 49$ г/моль.

Фактор эквивалентности – это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Фактор эквивалентности ($f_{\text{эkv}} = \frac{1}{z}$) может равняться единице или быть меньше ее.

Например: $\frac{1}{z}(\text{HCl}) = 1$; $\frac{1}{z}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$;
 $\frac{1}{z}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5}$ (кислая среда).

Фактор эквивалентности рассчитывается на основании стехиометрии той или иной реакции.

Например, для реакции $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{KOH} = \text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ в точке эквивалентности 1 моль H_3PO_4 соответствует трем ионам водорода, замещенным на три иона калия, т.е. одному иону водорода эквивалентен $\frac{1}{3}$ моль H_3PO_4 . Фактор эквивалентности $\frac{1}{z}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3}$ и

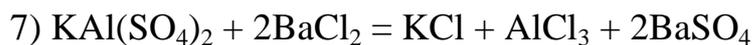
$$M\left(\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{1}{3} \cdot M\left(\text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{1}{3} \cdot 98 = 32,67 \text{ г/моль.}$$

Для реакции $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KOH} = \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ в 1 моль H_3PO_4 только 1 ион водорода замещается на один ион калия, т.е. одному иону водорода эквивалентен 1 моль H_3PO_4 . Фактор эквивалентности $\frac{1}{z}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1$ и

$$M\left(\frac{1}{z}\text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{1}{z} \cdot M\left(\text{H}_3\text{PO}_4\right) = 1 \cdot 98 = 98 \text{ г/моль.}$$

Следовательно, фактор эквивалентности любого сложного вещества – такая доля частицы вещества, которая в данной реакции высвобождает один ион водорода или соединяется с ним, или каким-либо другим образом эквивалентна ему. Например:

- 1) $\text{NaHSO}_4 + \text{NaCl} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$;
- 2) $\text{ZnOHNO}_3 + \text{HNO}_3 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{NaHCO}_3 + \text{CaSO}_4 = \text{CaCO}_3 + \text{NaHSO}_4$;
- 4) $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 5) $\text{AlOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 3\text{HCl} = \text{AlCl}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$;
- 6) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{KOH} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$;



В реакциях, протекающих по уравнениям 1 и 2, молярная масса эквивалентов реагирующих веществ равна их молярной массе ($\frac{1}{z}=1$); в реакциях 3 и 4 для определения молярной массы эквивалентов веществ следует их молярные массы разделить на два ($\frac{1}{z}=\frac{1}{2}$), в 5 и 6 – на три ($\frac{1}{z}=\frac{1}{3}$), в реакции 7 – на четыре ($\frac{1}{z}=\frac{1}{4}$).

Если речь не идет о химической реакции, то молярную массу эквивалента можно рассчитать по формулам:

$$M\left(\frac{1}{z}\text{элемента}\right) = \frac{M(\text{элемента})}{\text{степень окисления элемента}}$$

$$M\left(\frac{1}{z}\text{оксида}\right) = \frac{M(\text{оксида})}{\text{степень окисления элемента} \cdot \text{число его атомов}};$$

$$M\left(\frac{1}{z}\text{кислоты}\right) = \frac{M(\text{кислоты})}{\text{число ионов } \text{H}^+, \text{ способных замещаться на металл}};$$

$$M\left(\frac{1}{z}\text{основания}\right) = \frac{M(\text{основания})}{\text{число гидроксогрупп } \text{OH}^-};$$

$$M\left(\frac{1}{z}\text{соли}\right) = \frac{M(\text{соли})}{\text{степень окисления металла} \cdot \text{число его атомов}}.$$

Например:

$$\text{в CO} \quad M\left(\frac{1}{z}\text{C}\right) = \frac{M(\text{C})}{2}, \quad \text{а в CO}_2 \quad M\left(\frac{1}{z}\text{C}\right) = \frac{M(\text{C})}{4};$$

$$M\left(\frac{1}{z}\text{Na}_2\text{O}\right) = \frac{M(\text{Na}_2\text{O})}{1 \cdot 2} = \frac{M(\text{Na}_2\text{O})}{2};$$

$$M\left(\frac{1}{z}\text{HCl}\right) = \frac{M(\text{HCl})}{1};$$

$$M\left(\frac{1}{z}\text{Ca}(\text{OH})_2\right) = \frac{M(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{2};$$

$$M\left(\frac{1}{z}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\right) = \frac{M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)}{3 \cdot 2} = \frac{M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)}{6}.$$

Количество вещества эквивалента $n\left(\frac{1}{z}\text{X}\right)$ – число моль эквивалента:

$$n\left(\frac{1}{z}\text{X}\right) = \frac{m(\text{X})}{M\left(\frac{1}{z}\text{X}\right)},$$

где $m(\text{X})$ – масса вещества X; $M\left(\frac{1}{z}\text{X}\right)$ – молярная масса эквивалента вещества X.

Закон эквивалентов: массы прореагировавших веществ и продуктов их взаимодействия прямо пропорциональны молярным массам эквивалентов этих веществ:

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M\left(\frac{1}{z}A\right)}{M\left(\frac{1}{z}B\right)},$$

где $m(A)$, $m(B)$ – массы веществ, участвующих в реакции; $M\left(\frac{1}{z}A\right)$, $M\left(\frac{1}{z}B\right)$ – соответствующие молярные массы эквивалентов.

Закон эквивалентов можно представить в виде:

$$\frac{m(A)}{M\left(\frac{1}{z}A\right)} = \frac{m(B)}{M\left(\frac{1}{z}B\right)},$$

$$n\left(\frac{1}{z}A\right) = n\left(\frac{1}{z}B\right).$$

Следовательно, количество вещества эквивалента в данной реакции для всех веществ, участвующих в реакции, одно и то же.

Если одно из веществ находится в газообразном состоянии (например, вещество В), то

$$\frac{m(A)}{V_0(B)} = \frac{M\left(\frac{1}{z}A\right)}{V\left(\frac{1}{z}B\right)},$$

где $V\left(\frac{1}{z}B\right)$ – молярный объем эквивалента вещества (В); $V_0(B)$ – объем газа (В) при нормальных условиях.

Следует отметить, что $M\left(\frac{1}{z}H\right) = 1$ г/моль, а $V\left(\frac{1}{z}H\right) = 11,2$ л/моль; $M\left(\frac{1}{z}O\right) = 8$ г/моль, а $V\left(\frac{1}{z}O\right) = 5,6$ л/моль.

Пример 1. Вычислите молярную массу эквивалента металла, если 2,4 г его образуют оксид массой 4,0 г.

Решение. В соответствии с законом эквивалентов:

$$\frac{m(\text{Me})}{m(\text{O}_2)} = \frac{M\left(\frac{1}{z}\text{Me}\right)}{M\left(\frac{1}{z}\text{O}\right)}.$$

Из условия задачи следует, что 2,4 г металла соединились с кислородом, образовав 4,0 г оксида. Значит, $m(\text{O}_2) = 4,0 - 2,4 = 1,6$ г. Отсюда:

$$\frac{2,4}{1,6} = \frac{M\left(\frac{1}{z}\text{Me}\right)}{8}; \quad M\left(\frac{1}{z}\text{Me}\right) = \frac{2,4 \cdot 8}{1,6} = 12 \text{ г/моль}.$$

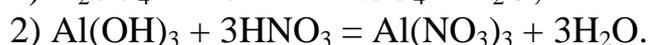
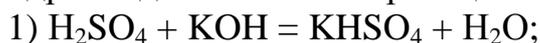
Пример 2. Металл массой 0,88 г вытесняет из кислоты водород объемом 0,35 л при нормальных условиях. Определите молярную массу эквивалента металла.

Решение. Поскольку одним из участников является газообразное вещество, используем закон эквивалентов в виде:

$$\frac{m(\text{Me})}{V(\text{H}_2)} = \frac{M\left(\frac{1}{z}\text{Me}\right)}{V\left(\frac{1}{z}\text{H}\right)};$$

$$\frac{0,88}{0,35} = \frac{M\left(\frac{1}{z}\text{Me}\right)}{11,2}; \quad M\left(\frac{1}{z}\text{Me}\right) = \frac{0,88 \cdot 11,2}{0,35} = 28 \text{ г/моль.}$$

Пример 3. Вычислите молярные массы эквивалентов серной кислоты и гидроксида алюминия в реакциях:



Решение.

1) в молекуле H_2SO_4 ион калия замещает один ион водорода, т.е. $\frac{1}{z} = 1$. Тогда $M\left(\frac{1}{z}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{1}{z} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot 98 = 98 \text{ г/моль}$

2) в молекуле $\text{Al}(\text{OH})_3$ три гидроксогруппы OH^- соединяются с тремя ионами водорода, поэтому $\frac{1}{z} = \frac{1}{3}$. Следовательно,

$$M\left(\frac{1}{z}\text{Al}(\text{OH})_3\right) = \frac{1}{z} \cdot M(\text{Al}(\text{OH})_3) = \frac{1}{3} \cdot 78 = 26 \text{ г/моль.}$$

Контрольные задания

1. Определите молярные массы эквивалентов фосфора, кислорода и брома в соединениях PH_3 , H_2O , HBr ?

2. В какой массе NaOH содержится столько же моль эквивалентов, сколько в 140 г KOH ?

3. Оксид элемента со степенью окисления +3 содержит 31,58 % кислорода. Вычислите молярную массу эквивалента элемента и укажите название элемента.

4. Вычислите молярную массу эквивалента металла, если на восстановление 1,017 г его оксида израсходовано 0,28 л водорода (н.у.).

5. Вычислите молярную массу эквивалента ортофосфорной кислоты в реакциях образования: а) гидрофосфата; б) дигидрофосфата; в) ортофосфата.

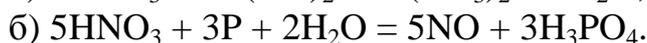
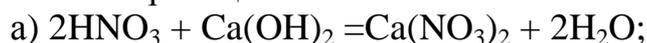
6. 2,48 г оксида металла со степенью окисления +1 содержат 1,84 г металла. Вычислите молярную массу эквивалента металла и его оксида. Укажите название металла.

7. На сжигание 1,5 г металла потребовалось 0,69 л кислорода (н.у.). Вычислите молярную массу эквивалента металла и молярную массу металла, если степень окисления металла в оксиде равна +2.

8. Избытком соляной кислоты подействовали на растворы: а) гидрокарбоната кальция; б) гидроксохлорида алюминия. Напишите уравнения реакций этих веществ с HCl и определите их молярные массы эквивалентов.

9. На нейтрализацию 9,8 г ортофосфорной кислоты израсходовано 8,0 г гидроксида натрия. Вычислите молярную массу эквивалента H₃PO₄ в этой реакции и напишите уравнение реакции.

10. Определите молярную массу эквивалента азотной кислоты в следующих уравнениях реакций:



11. Определите молярную массу эквивалента металла, если на растворение 16,86 г металла потребовалось 14,7 г серной кислоты (молярная масса эквивалента серной кислоты равна 49 г/моль).

12. Вычислите молярную массу эквивалента кислоты, если 6,3 г кислоты содержат 0,1 г водорода, способного замещаться на металл.

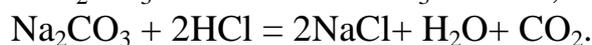
13. Вещество содержит 39,02 % серы и 60,98 % мышьяка. Молярная масса эквивалента серы равна 16 г/моль. Вычислите молярную массу эквивалента мышьяка и составьте формулу данного сульфида.

14. На нейтрализацию 1,825 г кислоты, образованной одним из галогенов, израсходовано 2 г гидроксида натрия. Определите, какая кислота вступает в реакцию.

15. Определите молярную массу эквивалента металла, если из 24 г гидроксида металла может быть получено 7 г металла.

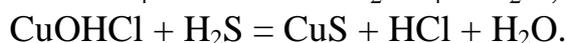
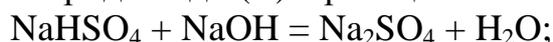
16. Азот образует оксиды, в одном из которых содержится 46,67 % азота, а в другом – 30,43 % азота. Какова молярная масса эквивалента азота в данных оксидах? Напишите формулы этих оксидов.

17. Вычислите молярную массу эквивалента карбоната натрия в реакциях:

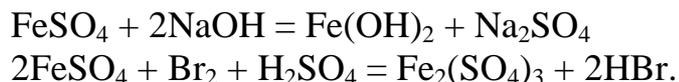


18. На нейтрализацию щелочи массой 2,8 г израсходована азотная кислота массой 3,15 г. Определите молярную массу эквивалента щелочи.

19. Определите молярные массы эквивалентов гидросульфата натрия и гидроксохлорида меди (II) в реакциях:



20. Определите молярную массу эквивалента сульфата железа (II) в реакциях:



2. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Неорганические соединения по составу делятся на гомо- и гетеросоединения. Гомосоединения по свойствам делятся на собственно гомосоединения (озон O_3 , алмаз C и др.) и простые вещества (кислород O_2 , графит C и др.). Гетеросоединения или сложные вещества делятся на классы: оксиды, гидроксиды, кислоты, соли.

2.1. Оксиды

Оксиды – это бинарные соединения, содержащие кислород в степени окисления -2 и какой-либо элемент с целочисленной положительной степенью окисления.

Например: $\overset{+1}{\text{Na}}_2\overset{-2}{\text{O}}$, $\overset{+2}{\text{Fe}}\overset{-2}{\text{O}}$ – оксиды. Соединения $\overset{+1}{\text{Na}}_2\overset{-1}{\text{O}}_2$, $\overset{+8/3}{\text{Fe}}_3\overset{-2}{\text{O}}_4$ – не оксиды, а соли: Na_2O_2 – пероксид натрия, $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ – метаферрит железа (II).

По химическим свойствам оксиды подразделяются на несолеобразующие и солеобразующие (основные, амфотерные, кислотные).

К несолеобразующим оксидам относятся оксиды, которые не взаимодействуют ни с кислотами, ни со щелочами.

Несолеобразующие: N_2O , NO , CO , GeO .

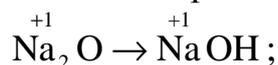
Солеобразующие оксиды могут взаимодействовать с кислотами или основаниями с образованием соли.

Солеобразующие:

- основные: Na_2O , MgO , BaO , MnO ;
- амфотерные: BeO , ZnO , SnO , PbO , Al_2O_3 , MnO_2 ;
- кислотные: SO_2 , SO_3 , CO_2 , Mn_2O_7 .

Основные оксиды:

1) это оксиды, которым в качестве гидроксидов отвечают основания

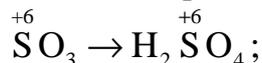


2) образованы металлами со степенью окисления $+1$, $+2$;

3) образуют соли при взаимодействии с кислотами и кислотными оксидами.

Кислотные оксиды:

1) это оксиды, которым в качестве гидроксидов отвечают кислоты

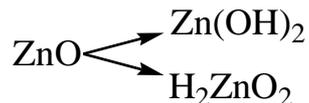


2) образованы металлами со степенью окисления выше +4 и неметаллами;

3) образуют соли при взаимодействии с основаниями и основными оксидами.

Амфотерные оксиды:

1) это оксиды, которым отвечают как основания, так и кислоты



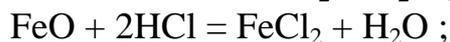
2) образованы металлами со степенью окисления +3, +4, иногда +2 (ZnO, SnO, PbO, BeO);

3) образуют соли при взаимодействии как с кислотами и кислотными оксидами, так и со щелочами и основными оксидами.

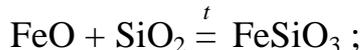
Свойства.

Основные оксиды взаимодействуют:

1) с кислотами: $\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$,



2) с кислотными оксидами: $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \stackrel{t}{=} \text{CaSiO}_3$,



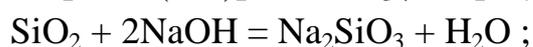
3) с водой: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$,



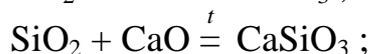
С водой взаимодействуют только оксиды щелочных (Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O) и щелочно-земельных металлов (CaO , SrO , BaO).

Кислотные оксиды взаимодействуют:

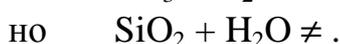
1) с основаниями: $\text{CO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$,



2) с основными оксидами: $\text{CO}_2 + \text{CaO} = \text{CaCO}_3$,



3) с водой: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$,



Амфотерные оксиды проявляют свойства:

1) основных оксидов и реагируют:

а) с кислотами $\text{ZnO} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$,

б) с кислотными оксидами $\text{ZnO} + \text{SiO}_2 \stackrel{t}{=} \text{ZnSiO}_3$;

2) кислотных оксидов и реагируют:

- а) со щелочами
$$\text{ZnO} + 2\text{NaOH} \stackrel{t}{=} \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O} ,$$

$$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] ;$$
- б) с основными оксидами
$$\text{ZnO} + \text{CaO} \stackrel{t}{=} \text{CaZnO}_2 .$$
- Амфотерные оксиды не взаимодействуют с водой: $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} \neq .$

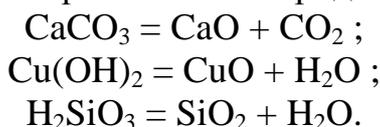
Получение.

- 1) Соединение веществ с кислородом:
$$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 ;$$

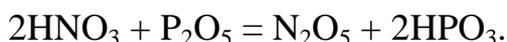
$$2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO} ;$$

$$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 .$$

- 2) Разложение при нагревании кислородсодержащих веществ:



- 3) Действие водоотнимающего реагента на кислородсодержащие кислоты:



2.2. Гидроксиды

Гидроксиды – это вещества, в состав которых входят гидроксогруппы OH .

Гидроксиды по химическим свойствам делятся: на основания, амфотерные гидроксиды и гидроксиды с кислотными свойствами.

Основания: а) растворимые (*щелочи*): LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , FrOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ra}(\text{OH})_2$;
 б) нерастворимые: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Амфотерные гидроксиды: $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Гидроксиды с кислотными свойствами (кислородсодержащие кислоты): HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 .

По числу гидроксогрупп, способных замещаться на кислотные остатки, различают *однокислотные* основания: NaOH , KOH и *многокислотные* основания: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Свойства.

Основания реагируют:

- 1) с кислотами:
$$\text{NaOH} + \text{HNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} ,$$

$$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} ;$$
- 2) с кислотными оксидами:
$$2\text{NaOH} + \text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} ,$$

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} ;$$

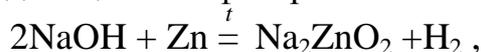
3) с растворами солей: $2\text{NaOH} + \text{MgSO}_4 = \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$,



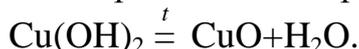
4) с неметаллами:



5) с металлами, обладающими амфотерными свойствами:

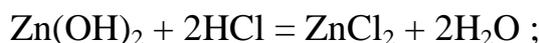


б) нерастворимые гидроксиды разлагаются при нагревании:

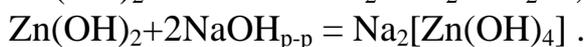
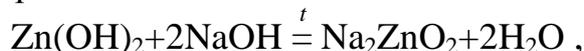


Амфотерные гидроксиды реагируют:

1) с кислотами, проявляя основные свойства

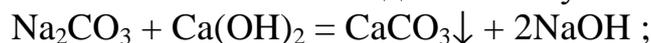


2) со щелочами, проявляя кислотные свойства



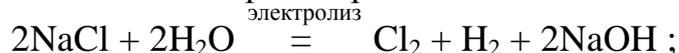
Получение.

1) Реакции кислотно-основного взаимодействия с участием солей:

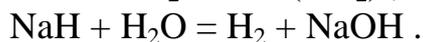
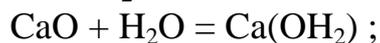
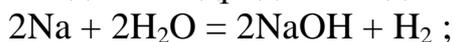


2) Растворимые основания получают:

а) электролизом водных растворов солей щелочных металлов:



б) взаимодействием щелочных (или щелочно-земельных) металлов, их оксидов и гидридов с водой:



2.3. Кислоты

Кислоты – это вещества, которые при диссоциации в воде образуют избыток ионов водорода.

Кислоты делятся:

1) на сильные (HNO_3 , H_2SO_4) и слабые (HNO_2 , H_2SO_3);

2) бескислородные (HCl , H_2S) и кислородсодержащие (HClO_4 , H_2SO_4);

3) одноосновные (HCl , HNO_3) и многоосновные (H_2CO_3 , H_3PO_4).

Свойства.

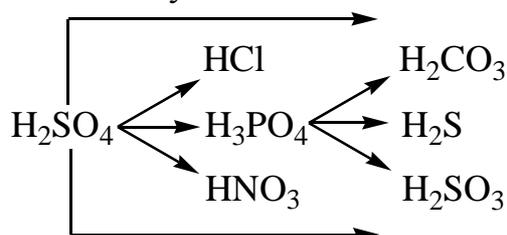
Кислоты взаимодействуют:

- 1) с основаниями: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 2) основными оксидами: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuO} = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) солями: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{PbSO}_4\downarrow + 2\text{HNO}_3$;
- 4) металлами:
- а) разбавленные кислоты выделяют водород (кроме HNO_3) – согласно ряду напряжений: $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$;
 $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} + \text{Cu} \neq$;
- б) концентрированные кислоты при действии на металлы не выделяют водорода: $4\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} + 3\text{Zn} = 3\text{ZnSO}_4 + \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$;
 $2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} + \text{Cu} = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 5) с неметаллами (концентрированные кислоты при нагревании):
 $5\text{HNO}_3 + 3\text{P} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}$;
- 6) подвергаются разложению: $4\text{HNO}_3 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

Получение.

- 1) Синтез из водорода и неметалла с последующим растворением продукта реакции в воде: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$;
 $\text{H}_2 + \text{S} = \text{H}_2\text{S}$;
- 2) Взаимодействие кислотных оксидов с водой (кроме SiO_2):
 $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$;
 $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$;
- 3) Взаимодействие солей с кислотами:
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SiO}_3$;
 $\text{NaCl}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \xrightarrow{t} \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$.

Более сильная и менее летучая кислота вытесняет слабые, малорастворимые и более летучие кислоты из их солей.



2.4. Соли

Соли – это продукты замещения водорода кислоты на металл ($\text{HCl} \rightarrow \text{NaCl}$) или продукты замещения гидроксильных групп основания на кислотный остаток ($\text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl}$).

Различают:

- 1) *Средние* соли – продукты полного замещения водорода кислоты на металл или гидроксогрупп основания на кислотный остаток: Na_2CO_3 , CuSO_4 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.
- 2) *Кислые* соли – продукты неполного замещения водорода многоосновных кислот на металл: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.
- 3) *Основные* соли – продукты неполного замещения гидроксогрупп многокислотных оснований на кислотный остаток: AlOHSO_4 , $(\text{ZnOH})_3\text{PO}_4$.
- 4) *Двойные* соли – это соли, образованные разными катионами и анионами одного вида: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$.
- 5) *Смешанные* соли – это соли одного и того же катиона и различных анионов: $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$.
- 6) *Комплексные* соли – это соли, содержащие комплексные ионы: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Свойства.

Соли реагируют:

- 1) с кислотами: $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl}\downarrow + \text{HNO}_3$;
- 2) со щелочами: $\text{MgSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- 3) с солями: $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaCl}$;
- 4) с металлами (согласно ряду напряжений):
 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu} = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg}$;
подвергаются:
- 5) гидролизу (если образованы слабыми основаниями и кислотами):
 $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$;
- 6) термическому разложению: $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{t} \text{CaO} + \text{CO}_2$;
 $2\text{KNO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$.

Получение.

Соли образуются при взаимодействии:

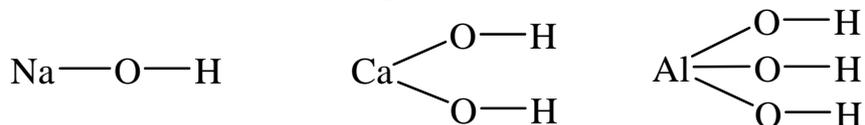
- 1) металлов и неметаллов: $\text{Cu} + \text{Cl}_2 = \text{CuCl}_2$;
- 2) металлов с кислотами:
 - а) с выделением водорода: $\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) + \text{Mg} = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2$;
 - б) без выделения водорода:
 $5\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) + 4\text{Mg} = 4\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$;
- 3) металлов с солями (нельзя использовать щелочные и щелочно-земельные металлы): $\text{Cu} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg}$;
- 4) основных и кислотных оксидов: $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{t} \text{CaSiO}_3$;

- 5) основных оксидов и кислот: $\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 6) кислотных оксидов с основаниями: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$;
- 7) кислот и оснований (реакция нейтрализации):
 $2\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 8) кислот с солями: $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{HCl}$;
- 9) гидроксидов и солей: $3\text{NaOH} + \text{FeCl}_3 = \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl}$;
- 10) солей: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{CuSO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$;
- 11) гидроксидов с неметаллами:
 $2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 12) гидроксидов с металлами, обладающими амфотерными свойствами:
 $2\text{NaOH} + \text{Zn} \overset{t}{=} \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2$.

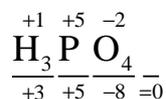
Графическое изображение формул – показывает порядок соединения атомов в молекуле согласно их степеням окисления. Непосредственно между собой соединяются разноименно заряженные частицы и степень окисления изображается черточкой, соединяющей атомы.

В гидроксидах группы OH не связаны между собой, а соединяются с положительно заряженными атомами металла. Таким образом, центральный атом металла соединяется с таким числом гидроксо-групп (–O–H), какова степень окисления металла.

Например, $\overset{+1}{\text{NaOH}}$, $\overset{+2}{\text{Ca}(\text{OH})_2}$, $\overset{+3}{\text{Al}(\text{OH})_3}$ имеют следующее графическое изображение формул:

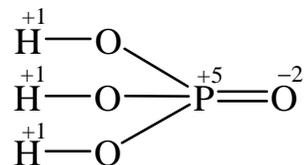


При графическом изображении формул кислородсодержащих кислот прежде всего определяют степень окисления элемента, образующего кислоту. Необходимо помнить, что степень окисления каждого атома кислорода –2 и каждого атома водорода +1, а молекула в целом электронейтральна.



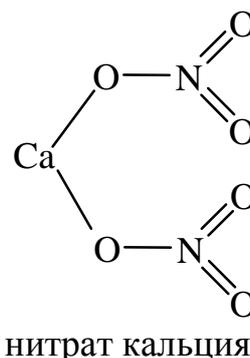
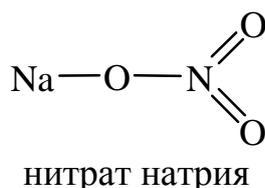
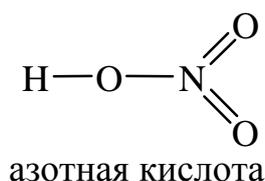
Атомы центрального элемента не могут соединиться с атомами водорода, поскольку они одноименно заряжены. Каждый атом водорода соединяется с атомом неметалла через кислород. Так как в молекуле фосфорной кислоты число атомов кислорода на один

больше, чем атомов водорода, то избыточный атом кислорода соединяется с центральным атомом фосфора. Порядок соединения атомов водорода, фосфора и кислорода (согласно их степени окисления) отвечает следующему графическому изображению формулы:

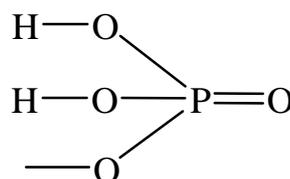
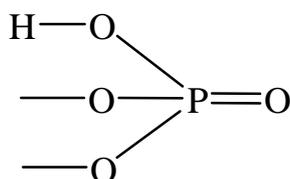
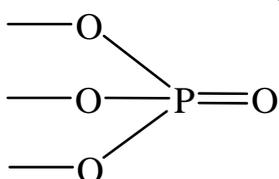


Для графического изображения формул солей за основу берут формулы соответствующих кислот, заменяя в них ионы водорода на ионы металла или основного катиона, т.е. остатка основания (MgOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и т.п. При этом один ион водорода заменяется ионом металла со степенью окисления +1, два иона водорода – ионом металла со степенью окисления +2 и т.д.

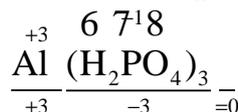
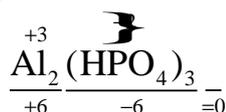
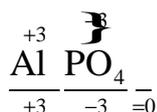
Например, учитывая формулу азотной кислоты, формулы NaNO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ графически можно изобразить так:

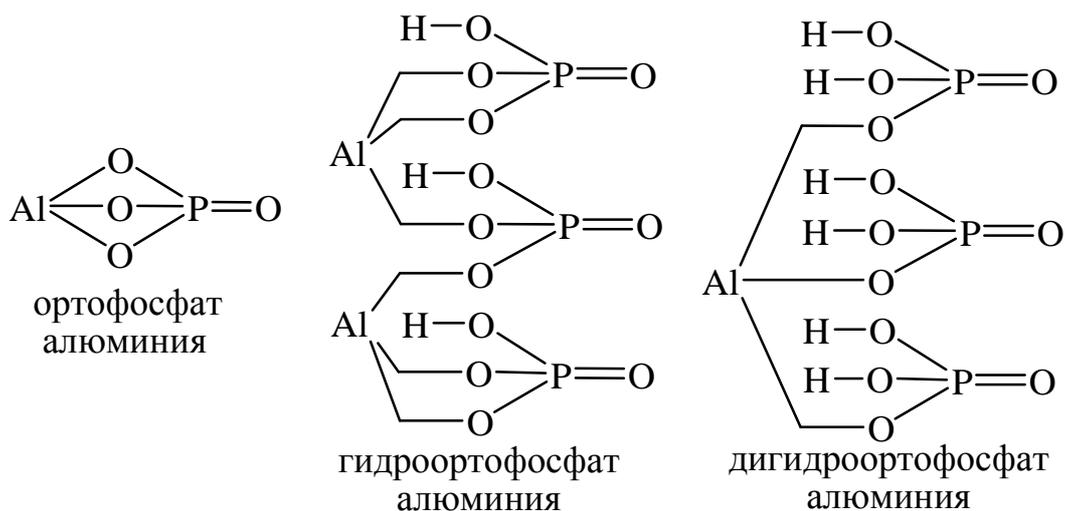


При составлении графических формул солей надо четко представлять себе графические формулы кислотных остатков и основных катионов. Так, фосфорная кислота может образовывать три кислотных остатка (как трехосновная кислота):



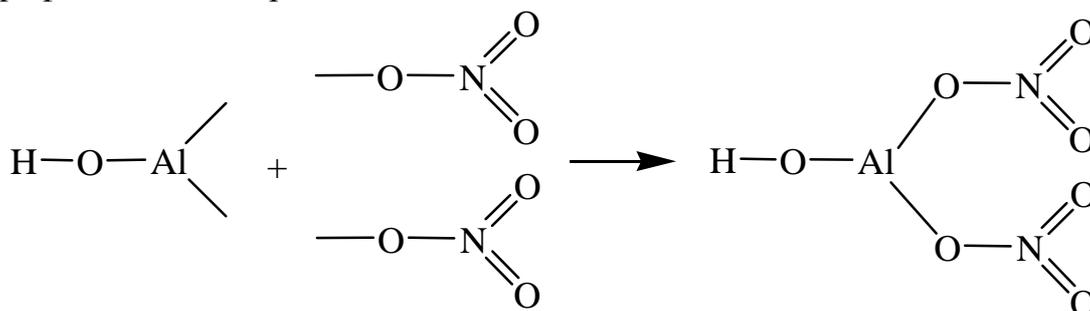
С алюминием фосфорная кислота может образовывать три соли:





Пример 1. Составьте графическую формулу гидроксонитрата алюминия $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$.

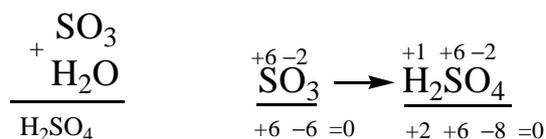
Изображаем графические формулы двух кислотных остатков NO_3^- , присоединяем к ним основной катион $(\text{AlOH})^{2+}$ и получаем графическое изображение соли:



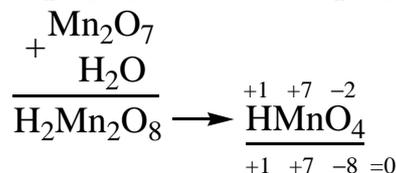
Пример 2. Напишите формулы гидроксидов, соответствующих оксидам Na_2O , SO_3 , Mn_2O_7 , ZnO .

Na_2O^{+1} – оксид металла со степенью окисления +1, следовательно, это основной оксид и ему соответствует основание NaOH^{+1} , формулу которого получаем присоединяя к атому металла столько групп OH^- , какова степень окисления металла.

SO_3^{+6} – оксид неметалла, т.е. является кислотным оксидом, поэтому ему соответствует гидроксид с кислотными свойствами (кислота) со степенью окисления неметалла такой же, как в оксиде (+6). Чтобы правильно написать формулу кислоты к оксиду мысленно добавляем H_2O и подсчитываем число атомов каждого элемента.

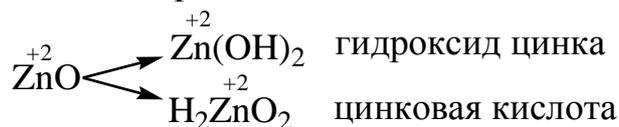


$\overset{+7}{\text{Mn}}_2\text{O}_7$ – оксид металла со степенью окисления выше +4, т.е. является кислотным оксидом и ему отвечает гидроксид с кислотными свойствами (кислота). Формулу кислоты образуем так:



После сокращения цифровых индексов при атомах получаем формулу HMnO_4 .

$\overset{+2}{\text{Zn}}\text{O}$ – оксид, который образован металлом с амфотерными свойствами, следовательно, данному оксиду соответствует как основание, так и кислота, формулы которых составляем по вышеописанным закономерностям.



Контрольные задания

1. Напишите формулы гидроксидов, отвечающих следующим оксидам: Cs_2O , V_2O_5 , BeO , Cl_2O , WO_3 .
2. Составьте формулы оксидов, отвечающих следующим гидроксидом: AgOH , H_2SiO_3 , H_3PO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$.
3. Напишите уравнения реакций соединения с водой следующих оксидов: K_2O , BaO , N_2O_5 , N_2O_3 , NO_2 . Укажите, в каких случаях при этом образуются кислоты и в каких – щелочи.
4. Какие из оксидов CO , CO_2 , CaO , NO , Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 способны к солеобразованию с кислотами? Напишите уравнения их взаимодействия с азотной кислотой.
5. Какие из оксидов NO , N_2O_3 , NO_2 , MgO , SiO_2 , P_2O_5 , CO_2 способны к солеобразованию с основаниями? Напишите уравнения их взаимодействия с гидроксидом кальция.
6. Напишите уравнения реакций, характеризующих амфотерные свойства SnO , Cr_2O_3 , BeO , ZnO , Al_2O_3 .

7. Какие из следующих веществ являются оксидами K_2O_2 , Na_2O , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 ?

8. Напишите уравнения реакций взаимодействия следующих веществ и назовите полученные соли:



9. Составьте уравнения реакций, приводящих к следующим превращениям:



10. Составьте формулы высших оксидов и соответствующих им гидроксидов для следующих элементов: ванадий, сера, свинец, марганец, кальций, кремний.

11. Напишите формулы оксидов и гидроксидов элементов III периода периодической системы, отвечающие их высшей степени окисления. Как изменяется кислотно-основный характер этих соединений при переходе от натрия к хлору?

12. Хром образует соединения, в которых он проявляет степени окисления +2, +3, +6. Составьте формулы оксидов и гидроксидов, соответствующие этим степеням окисления. Укажите названия данных соединений и приведите графическое изображение формул.

13. Какие гидроксиды можно получить при растворении в воде соответствующих оксидов: $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, KOH , $Ba(OH)_2$?

14. Какие кислоты могут образовывать кислые соли: ортофосфорная, сернистая, азотная, азотистая? Приведите примеры солей.

15. Какие из приведенных гидроксидов могут образовывать основные соли: KOH , $Ca(OH)_2$, NH_4OH , H_3CrO_3 ? Приведите примеры.

16. Составьте уравнения реакций, характеризующих амфотерность оксида алюминия и гидроксида олова (IV).

17. Составьте уравнение реакции получения сульфата железа (II) из гидросульфата железа (II).

18. Составьте уравнение реакции получения гидрокарбоната кальция из карбоната кальция.

19. Составьте четыре-пять уравнений реакций, в результате которых образуется нитрат меди (II).

20. Приведите возможные уравнения реакций для осуществления следующих превращений: $Fe \rightarrow FeSO_4 \rightarrow MgSO_4 \rightarrow Mg(OH)_2 \rightarrow MgCl_2$.

21. Назовите соединения и изобразите их графические формулы

$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, KClO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

22. Напишите молекулярные и графические формулы нитрата бария, гидрокарбоната железа (III), сульфита цезия, гидросульфата цинка, метаалюмината магния.

23. Приведите кислотные остатки солей и укажите их заряд: $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$, NaHSO_3 , K_2HPO_4 , $(\text{Ni}(\text{OH})_2)_2\text{CO}_3$, $\text{Cu}(\text{HSO}_4)_2$.

24. Приведите катионы солей и укажите их заряд $(\text{FeOH})_3\text{PO}_4$, $(\text{AlOH})_3(\text{PO}_4)_2$, $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, MgSO_3 .

25. Напишите возможные уравнения реакций для осуществления следующих превращений: $\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 \rightarrow \text{CaSO}_3$.

26. Напишите уравнения реакций, которые происходят при добавлении: а) недостатка гидроксида натрия к раствору сульфата алюминия, б) избытка гидроксида натрия к раствору сульфата алюминия.

27. Какой из представленных оксидов MnO , MnO_2 , Mn_2O_7 обладает амфотерными свойствами? Напишите уравнения реакций, характеризующие свойства этого оксида.

28. Напишите молекулярные и графические формулы: гидросульфата цинка, дигидроксохлорида хрома (III), ортофосфата магния, хромата бария, гидросульфита кальция.

29. Приведите кислотные остатки солей и укажите их заряд $\text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, AlOHHSO_3 , MgHPO_4 , $\text{Cr}(\text{HS})_3$.

30. Приведите катионы солей и укажите их заряд: $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_2$, SnCl_4 , $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$, $(\text{Al}(\text{OH})_2)_3\text{PO}_4$, ZnOHCl .

3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

3.1. Степень окисления

Степень окисления – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что молекула состоит из ионов и в целом является электронейтральной.

Для вычисления степени окисления элемента следует учитывать следующие положения:

1. Степени окисления атомов в простых веществах равны нулю ($\overset{0}{\text{Na}}$; $\overset{0}{\text{H}}_2$);
2. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в сложном ионе эта сумма равна заряду иона;
3. Постоянную степень окисления имеют атомы щелочных металлов (+1), щелочноземельных металлов (+2), водорода (+1) (кроме

гидридов NaN , CaH_2 и др., где степень окисления водорода -1), кислорода (-2) (кроме $\overset{-1}{\text{F}}\overset{+2}{\text{O}}$ и пероксидов, содержащих группу $-\text{O}-\text{O}-$, в которой степень окисления кислорода -1);

4. Для элементов положительная степень окисления не может превышать величину, равную номеру группы периодической системы.

Например: $\overset{+5}{\text{V}}\overset{-2}{\text{O}}_5$; $\overset{+1}{\text{Na}}\overset{+3}{\text{B}}\overset{-2}{\text{O}}_7$; $\overset{+1}{\text{K}}\overset{+1}{\text{H}}\overset{+5}{\text{P}}\overset{-2}{\text{O}}_4$; $\overset{+1}{\text{Na}}\overset{+6}{\text{Cr}}\overset{-2}{\text{O}}_7$.

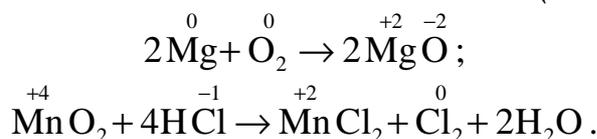
3.2. Типы химических реакций

Существует два типа химических реакций: реакции без изменения степени окисления и реакции с изменением степени окисления.

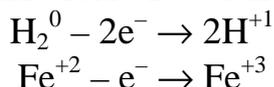
Реакции, можно классифицировать следующим образом:

- реакции присоединения $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3$;
- реакции разложения $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$;
- реакции обмена $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{KNO}_3$;
- реакции замещения $2\text{AgNO}_3 + \text{Cu} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

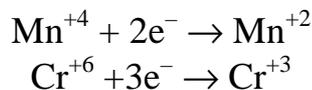
Реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих соединений, называются **окислительно-восстановительными (ОВР)**:



Восстановителями называют вещества (атомы, ионы), отдающие электроны. Степень окисления атома-восстановителя *повышается*:



Окислителями называют вещества (атомы, ионы), принимающие электроны. Степень окисления атома-окислителя *понижается*:



Например, в реакции $2\overset{-2}{\text{H}}\overset{0}{\text{S}} + 3\overset{0}{\text{O}}_2 \rightarrow 2\overset{-2}{\text{H}}\overset{-2}{\text{O}} + 2\overset{+4}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}}_2$:

O_2 – окислитель, восстанавливается; H_2S – восстановитель, окисляется.

При протекании ОВР атомы в высшей степени окисления являются только окислителями, в низшей – только восстановителями. Атомы в промежуточной степени окисления в зависимости от типа

реакции и условий ее протекания могут быть окислителями или восстановителями, т.е. проявляют окислительно-восстановительную двойственность. Например:

H_2SO_4 – проявляет только окислительные свойства, является окислителем (степень окисления серы +6 – высшая);

H_2SO_3 – проявляет окислительно-восстановительную двойственность, является и окислителем и восстановителем (степень окисления серы +4 – промежуточная);

H_2S – проявляет только восстановительные свойства, является восстановителем (степень окисления серы –2 – низшая).

На протекание ОВР могут оказывать влияние следующие факторы:

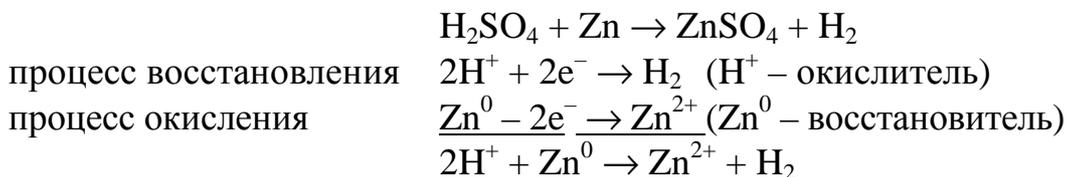
а) концентрация окислителя; б) природа восстановителя; в) температура; г) характер среды (кислая, нейтральная или щелочная).

Влияние вышеперечисленных факторов можно рассмотреть на примерах ОВР с участием H_2SO_4 , HNO_3 , $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$.

3.3. Важнейшие окислители

Окислительные свойства серной кислоты.

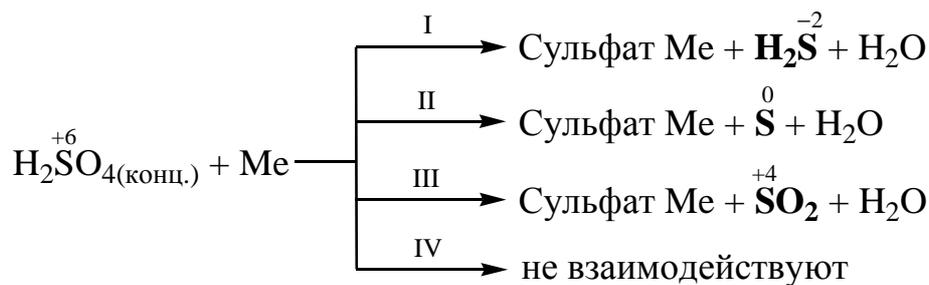
В зависимости от концентрации серная кислота ведет себя различным образом. В *разбавленных* растворах окислительные свойства серной кислоты проявляются только по отношению к металлам, находящимся в электрохимическом ряду напряжений металлов до водорода. При этом выделяется водород и образуются соли:



В *концентрированных* растворах серной кислоты окислительные свойства проявляет сера в степени окисления +6. Продукты восстановления серной кислоты определяются активностью взаимодействующих с ней металлов, согласно ряду напряжений:



Схему процессов взаимодействия серной кислоты с металлами можно представить следующим образом:



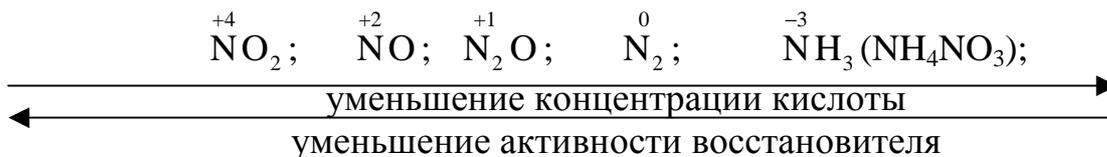
Исключением из приведенной схемы являются **Al, Cr, Fe**, которые не реагируют без нагревания с $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ ввиду пассивации.

Неметаллы восстанавливают концентрированную серную кислоту до SO_2 , при этом сами окисляются, как правило, до кислоты в высшей степени окисления неметалла. Например:

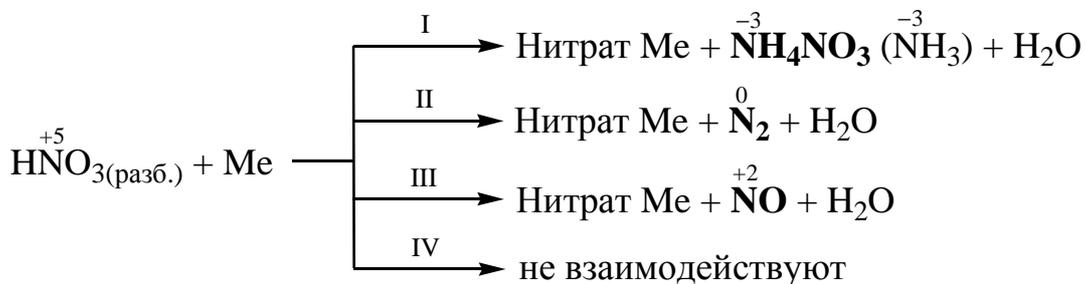
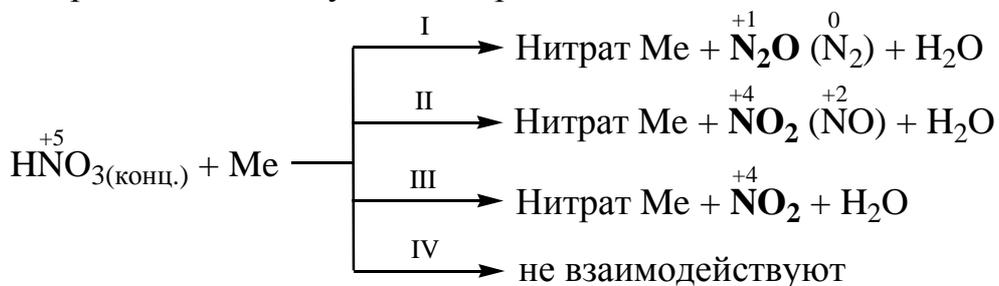
P окисляется до H_3PO_4 ; As – до H_3AsO_4 ; C – до H_2CO_3 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$).

Окислительные свойства азотной кислоты.

Окислителем в молекуле азотной кислоты является ион NO_3^- (N^{+5}), который в зависимости от концентрации HNO_3 и активности восстановителя (например, металла) принимает от 1 до 8 электронов, образуя:



Схемы процессов взаимодействия азотной кислоты с металлами можно представить следующим образом:



Так же, как и для концентрированной серной кислоты, **Al, Cr, Fe** не реагируют без нагревания с HNO_3 (конц.) ввиду пассивации.

Неметаллы восстанавливают концентрированную азотную кислоту до NO_2 или NO , при этом сами окисляются, как правило, до своей кислоты в высшей степени окисления.

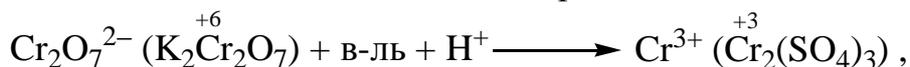
Окислительные свойства перманганата калия.

При взаимодействии KMnO_4 с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от кислотности среды в соответствии со следующей схемой:



Окислительные свойства дихромата и хромата калия.

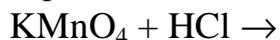
При восстановлении $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и K_2CrO_4 степень окисления хрома понижается с +6 до +3 в соответствии с представленными схемами:



3.4. Составление уравнений ОВР

Электронный баланс – метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами, изменяющими свою степень окисления. *Число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, полученных окислителем.*

Рассмотрим метод электронного баланса на примере реакции

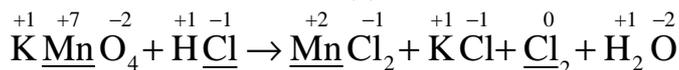


Уравнение составляется в несколько стадий.

1. Записывают схему реакции:

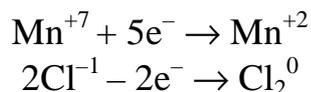


2. Указывают степени окисления над символами элементов:

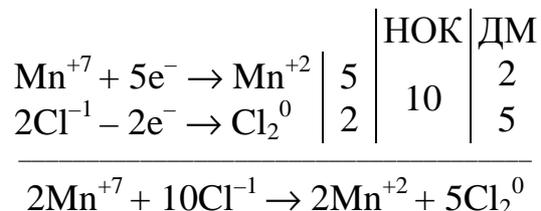


3. Выделяют элементы, изменяющие степени окисления и определяют

число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем:



4. Уравнивают число приобретаемых и отдаваемых электронов, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степень окисления:



где НОК – наименьшее общее кратное, ДМ – дополнительные множители.

5. Подбирают коэффициенты для всех остальных участников реакции:



Электронно-ионный баланс (метод полуреакций) – метод нахождения коэффициентов, в котором рассматривается обмен электронами между реальными частицами в растворе с учетом характера среды.

Для уравнивания кислорода в ионно-молекулярных полуреакциях используют молекулы H_2O , катионы H^+ в кислой среде, гидроксид-ионы OH^- в щелочной среде.

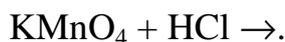
Правило кислой среды: в ту часть полуреакции, где не хватает кислорода, на каждый недостающий кислород добавляется по одной молекуле H_2O , а в противоположную часть – необходимое для уравнивания водорода число катионов H^+ .

Правило щелочной среды: в ту часть полуреакции, где не хватает кислорода, на каждый недостающий кислород добавляется по два гидроксид-иона OH^- , а в противоположную часть – необходимое для уравнивания водорода число молекул H_2O .

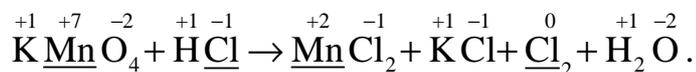
В *нейтральной* среде в зависимости от продуктов реакции используется или правило кислой среды, или правило щелочной среды.



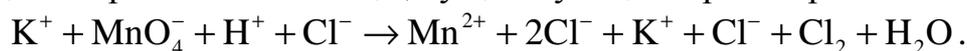
Рассмотрим пример расстановки коэффициентов этим методом для реакции



1. Записывают схему реакции с указанием степеней окисления элементов и выделяют элементы, изменяющие свои степени окисления:



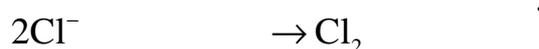
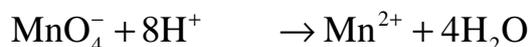
2. Записывают эту схему в ионно-молекулярной форме, чтобы определить реальные частицы, существующие в растворе:



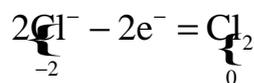
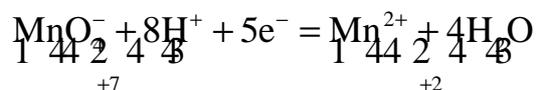
3. Выделяют частицы, в состав которых входят элементы, изменяющие свои степени окисления:



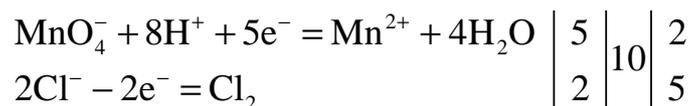
4. Чтобы получить полуреакции, следует соблюдать баланс по числу атомов каждого элемента. Поскольку в данном примере среда кислая, для уравнивания полуреакций пользуются правилом кислой среды. В первой полуреакции в правой части не хватает четыре атома кислорода, следовательно, в эту часть записывают четыре молекулы воды. Для баланса по водороду в левую часть добавляют восемь катионов водорода. Во второй полуреакции уравнивают только число атомов хлора:



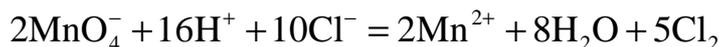
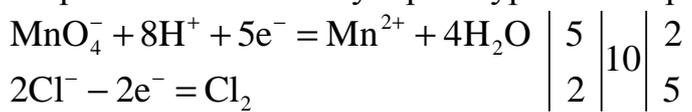
5. Определяют суммарные заряды в левых и правых частях полуреакций и добавлением или вычитанием электронов уравнивают заряды:



6. Устанавливают дополнительные множители для окислителя и восстановителя на основании того, что число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем:



7. Первую полуреакцию умножают на два, вторую – на пять и складывают правые и левые части полуреакций, в результате чего получают суммарное ионно-молекулярное уравнение реакции:



8. Записывают окончательное уравнение в молекулярной форме:



Пример 1. Запишите уравнение реакции следующего процесса $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} + \text{Mg} \rightarrow$. Уравняйте ионно-электронным способом.

Решение. Так, как магний относится к активным металлам, то концентрированная серная кислота будет восстанавливаться до H_2S :

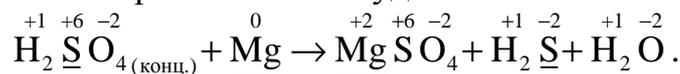
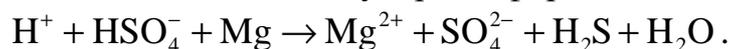
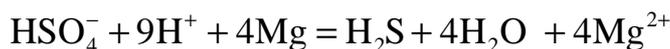
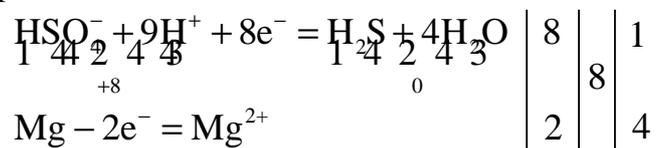


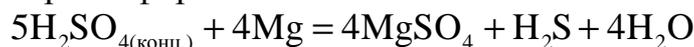
Схема реакции в ионно-молекулярной форме:



Записывают полуреакции в соответствии с правилом кислотной среды и электронным балансом:

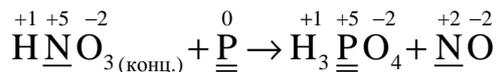


В молекулярной форме:

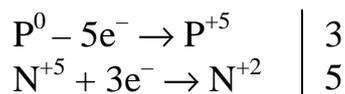


Пример 2. Запишите уравнение реакции взаимодействия концентрированной HNO_3 с фосфором и уравняйте электронным и ионно-электронным способом.

Решение. Фосфор (неметалл) восстанавливает $\text{HNO}_{3(\text{конц.})}$ до NO , а сам окисляется до кислоты в максимальной степени окисления (H_3PO_4):

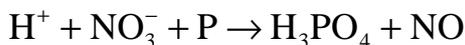


Электронный баланс.

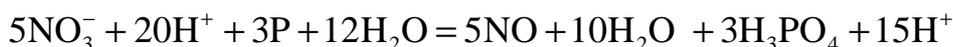
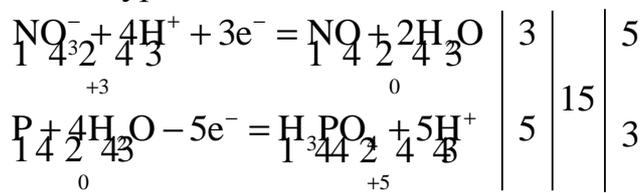


Метод полуреакций.

Схема реакции в ионно-молекулярной форме:



Записывают полуреакции как описано выше:



Приводят подобные и получают сокращенное уравнение:



Окончательное уравнение в молекулярной форме:



Пример 3. Запишите уравнение реакции взаимодействия перманганата калия с нитритом натрия в присутствии гидроксида калия. Уравняйте ионно-электронными способами, укажите окислитель и восстановитель. Каковы внешние признаки протекающей реакции?

Решение. Окислителем является KMnO_4 , поскольку имеет в своем составе атом Mn^{+7} , находящийся в максимальной степени окисления. NaNO_2 - восстановитель, так как у атома азота промежуточная степень окисления +3. KOH является средой. В щелочной среде ион MnO_4^- (Mn^{+7}) восстанавливается до MnO_4^{2-} (Mn^{+6}). Анион NO_2^- (N^{+3}) будет окисляться до NO_3^- (N^{+5}). Схема реакции имеет вид:

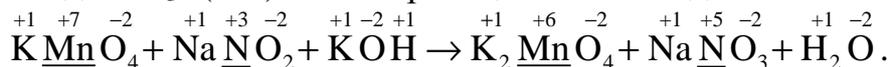
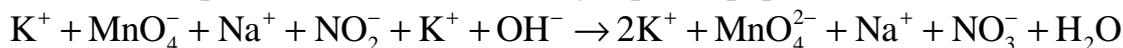
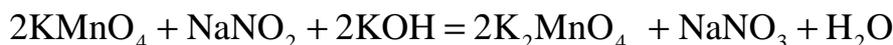
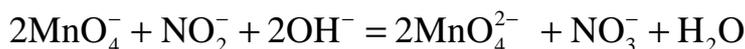
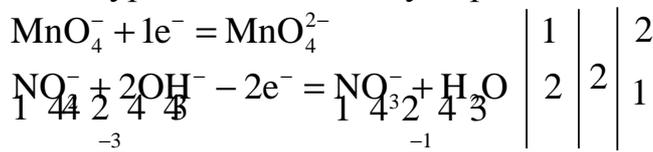


Схема реакции в ионно-молекулярной форме:



Записывают полуреакции, используя правило щелочной среды:



Фиолетовый раствор KMnO_4 превращается в изумрудно-зеленый раствор K_2MnO_4 .

Пример 4. Запишите уравнение реакции взаимодействия дихромата калия с сульфатом железа (II) в присутствии серной кислоты. Уравняйте ионно-электронным способом, укажите окислитель и восстановитель.

Решение. Окислителем является $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, поскольку имеет в своем составе атом Cr^{+6} , находящийся в максимальной степени окисления. FeSO_4 - восстановитель, так как у атома железа промежуточная степень окисления +2. H_2SO_4 является средой. В кислой среде ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Cr^{+6}) восстанавливается до Cr^{3+} (Cr^{+3}). Катион Fe^{2+} (Fe^{+2}) будет окисляться до Fe^{3+} (Fe^{+3}). Схема реакции имеет вид:

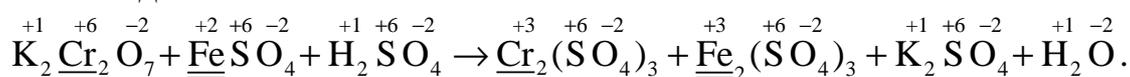
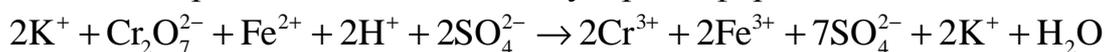
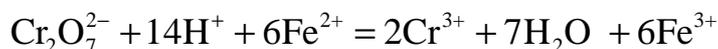
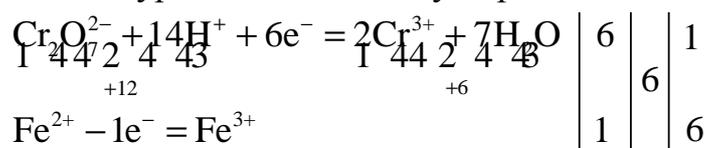


Схема реакции в ионно-молекулярной форме:



Записывают полуреакции, используя правило кислой среды:



Контрольные задания

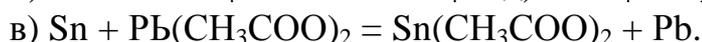
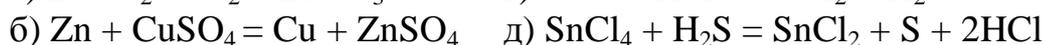
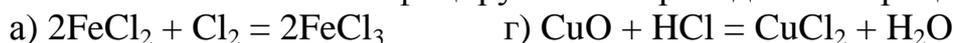
1. Определите, какие из приведенных соединений обладают только окислительными свойствами: SO_2 , SO_3 , HNO_3 , K_2MnO_4 .
2. Определите, какие из приведенных соединений обладают только восстановительными свойствами: H_2S , H_3PO_3 , H_2SO_4 , NaHS , KI .
3. Определите, какие из приведенных соединений проявляют окислительно-восстановительную двойственность SnCl_2 , FeCl_3 , H_2O_2 , NaNO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
4. Какие соединения будут являться только окислителями: CuO , PbO_2 , FeCl_3 , Ag_2O , H_2O_2 .
5. Какие соединения будут являться только восстановителями: CO , H_2S , SO_2 , H_2SO_3 , SnCl_2 .

6. Какие соединения будут являться и окислителями и восстановителями: HNO_2 , NH_3 , NH_2NH_2 , NO , HNO_3 .

7. Какие из перечисленных процессов относятся к окислительно-восстановительным? Классифицируйте все приведенные процессы:



8. Какие из перечисленных процессов относятся к окислительно-восстановительным? Классифицируйте все приведенные процессы:



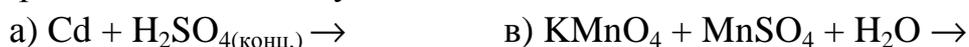
9. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-электронным методом и укажите окислитель и восстановитель.



10. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-электронным методом и укажите окислитель и восстановитель.



11. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-электронным методом и укажите окислитель и восстановитель.



12. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-электронным методом и укажите окислитель и восстановитель.



13. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-электронным методом и укажите окислитель и восстановитель.



14. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-электронным методом и укажите окислитель и восстановитель.



15. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-

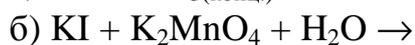
электронным методом и укажите окислитель и восстановитель.



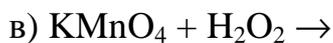
16. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-электронным методом и укажите окислитель и восстановитель.



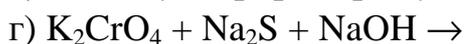
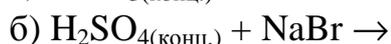
17. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-электронным методом и укажите окислитель и восстановитель.



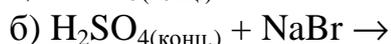
18. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-электронным методом и укажите окислитель и восстановитель.



19. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-электронным методом и укажите окислитель и восстановитель.



20. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-электронным методом и укажите окислитель и восстановитель.



4. ТЕРМОХИМИЯ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, рвутся связи в исходных веществах и возникают новые связи при образовании продуктов. Эти изменения сопровождаются поглощением или выделением энергии. В большинстве случаев формой передачи энергии является теплота. Раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется *термохимия*.

Тепловые эффекты химических процессов, протекающих при $P = \text{const}$, называются изменением *энтальпии* реакции (ΔH) или тепловыми эффектами реакций при постоянном давлении.

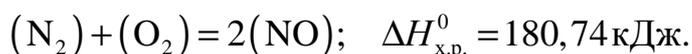
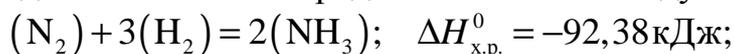
Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называются *экзотермическими*, а реакции, которые сопровождаются поглощением теплоты – *эндотермическими*.

При экзотермических реакциях энтальпия системы уменьшается ($\Delta H < 0$), а при эндотермических – энтальпия системы увеличивается ($\Delta H > 0$).

Уравнения реакций, в которых указываются агрегатные состояния химических соединений или их кристаллическая модификация, а также численные значения тепловых эффектов, называют *термохимическими* уравнениями.

Обычно указываются значения тепловых эффектов при постоянном давлении, равные изменению энтальпии системы ($\Delta H_{\text{x.p.}}^0$). Значение $\Delta H_{\text{x.p.}}^0$ приводят в правой части уравнения, отделяя его запятой или точкой с запятой. Приняты обозначения агрегатного состояния: (X) – газ, {X} – жидкость, [X] – твердое вещество, X – формула вещества.

Например, термохимические уравнения реакций взаимодействия азота с водородом и азота с кислородом записывают следующим образом:



Термохимические расчеты основаны на **законе Гесса**: *тепловой эффект реакции зависит только от природы и состояния исходных и конечных веществ, и не зависит от числа и характера промежуточных стадий.*

Обычно в термохимических расчетах применяют **следствие из закона Гесса**: *тепловой эффект реакции ($\Delta H_{\text{x.p.}}$) равен сумме теплот образования ($\Delta_f H^0$) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов*

$$\Delta H_{\text{x.p.}} = \sum n_i \Delta_f H_{\text{прод.}}^0 - \sum n_j \Delta_f H_{\text{исходн.веществ}}^0$$

Теплотой образования (энтальпией) данного соединения называют тепловой эффект реакции образования 1 моль этого соединения из простых веществ.

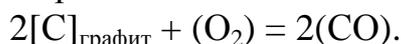
Обычно при расчетах используют стандартные теплоты образования $\Delta_f H_{298}^0$, т.е. при (25°C) 298 К и (1 атм) 101 325 Па, так как тепловой эффект с температурой изменяется незначительно. Стандартная теплота образования простых веществ принята равной нулю,

$$\Delta_f H_{298}^0 \text{ (простых веществ)} = 0.$$

Пример 1. Вычислите тепловой эффект реакции горения

графита, приводящей к образованию оксида углерода (II). Напишите термохимическое уравнение.

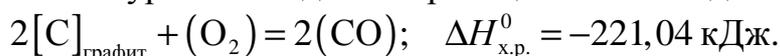
Решение. Записываем уравнение реакции с указанием агрегатного состояния и кристаллической модификации веществ:



Вычисляем $\Delta H_{\text{х.р.}}^0$ на основании стандартных теплот образования веществ (Приложение. Таблица 1), применяя следствие из закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{х.р.}}^0 &= 2 \cdot \Delta_f H_{298}^0 (\text{CO}) - 2 \cdot \Delta_f H_{298}^0 [\text{C}]_{\text{графит}} - \Delta_f H_{298}^0 (\text{O}_2) = \\ &= 2 \cdot (-110,52) - 0 - 0 = -221,04 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Термохимическое уравнение данной реакции имеет вид:



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

Реакции, не протекающие при стандартной температуре, при изменении температуры могут протекать самопроизвольно. С одной стороны, система стремится к упорядочению (агрегации), $\Delta H < 0$; с другой стороны, система стремится к беспорядку (деагрегации). Тенденцию к беспорядку характеризует величина, которую называют энтропия. **Энтропия** отражает движение частиц вещества и **является мерой неупорядоченности системы**. Изменение энтропии $\Delta S_{\text{х.р.}}$ рассчитывается аналогично $\Delta H_{\text{х.р.}}$:

$$\Delta S_{\text{х.р.}} = \sum n_i S_{\text{прод.}}^0 - \sum n_j S_{\text{исходн.веществ}}^0$$

Для характеристик химических процессов используется энергия Гиббса $\Delta G_{\text{х.р.}}^0$:

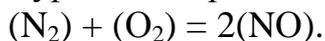
$$\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = \Delta H_{\text{х.р.}}^0 - T \Delta S_{\text{х.р.}}^0$$

Самопроизвольно протекающие процессы идут в сторону уменьшения $\Delta G_{\text{х.р.}}^0$.

Если $\Delta G_{\text{х.р.}}^0 < 0$, процесс принципиально осуществим; если $\Delta G_{\text{х.р.}}^0 > 0$ процесс самопроизвольно протекать не может.

Пример 2. Возможен ли при стандартных условиях процесс взаимодействия азота и кислорода воздуха?

Решение. Записываем уравнение реакции:



Для ответа на вопрос следует вычислить $\Delta G_{\text{x.p.}}^0$, используя данные справочной литературы $\Delta_f H_{298}^0$ и S_{298}^0 (Приложение. Таблица 1).

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{x.p.}}^0 &= 2 \cdot \Delta_f H_{298}^0(\text{NO}) - \Delta_f H_{298}^0(\text{O}_2) - \Delta_f H_{298}^0(\text{N}_2) = \\ &= 2 \cdot 90,37 - 0 - 0 = 180,74 \text{ кДж} = 180\,740 \text{ Дж}; \\ \Delta S_{\text{x.p.}}^0 &= 2 \cdot S_{298}^0(\text{NO}) - S_{298}^0(\text{O}_2) - S_{298}^0(\text{N}_2) = \\ &= 2 \cdot 210,62 - 205,03 - 191,5 = 24,71 \text{ Дж/К}.\end{aligned}$$

Рассчитываем $\Delta G_{\text{x.p.}}^0$ реакции:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{\text{x.p.}}^0 - T \Delta S_{\text{x.p.}}^0 = 180\,740 - 298 \cdot 24,71 = 173\,376,42 \text{ Дж}.$$

Так как $\Delta G_{298}^0 > 0$, то процесс невозможен при стандартных условиях.

Для обратимых процессов в момент установления химического равновесия глубина протекания процесса характеризуется константой равновесия данной системы в соответствии с законом действующих масс.

K_C (K_p) – константа равновесия, выраженная через равновесные концентрации (парциальные давления), показывает отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Взаимосвязь энергии Гиббса и константы равновесия выражается уравнением:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p = \Delta H_{\text{x.p.}}^0 - T \Delta S_{\text{x.p.}}^0.$$

Если при расчете $\Delta H_{\text{x.p.}}^0$ и $\Delta S_{\text{x.p.}}^0$ используются Дж, то

$$\Delta G_T^0 = -19,15T \lg K_p = \Delta H_{\text{x.p.}}^0 - T \Delta S_{\text{x.p.}}^0.$$

$$\text{Отсюда, } \lg K_p = \frac{\Delta G_T^0}{-19,15T}; \quad K_p = 10^{\frac{\Delta G_T^0}{-19,15T}}.$$

Пример 3. Определите давление разложения



при 627°C . При какой температуре давление кислорода достигнет $101\,325 \text{ Па}$ (1 атм)?

Решение. Для определения давления разложения, т.е. давления кислорода, который образуется в данном процессе термического

разложения, надо вычислить $K_p = p_{(O_2)}^{\frac{1}{2}}$ при $T = 627^\circ\text{C} = 900\text{ K}$.

В соответствии со следствием из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{x.p.}}^0 = 2\Delta_f H_{298}^0 [\text{Fe}_3\text{O}_4] + 1/2 \cdot \Delta_f H_{298}^0 (\text{O}_2) - 3\Delta_f H_{298}^0 [\text{Fe}_2\text{O}_3] =$$

$$= 2 \cdot (-1117,71) + 1/2 \cdot 0 - 3(-821,22) = 228,54 \text{ кДж} = 228\,540 \text{ Дж};$$

$$\Delta S_{\text{x.p.}}^0 = 2 \cdot S_{298}^0 [\text{Fe}_3\text{O}_4] + 1/2 \cdot S_{298}^0 (\text{O}_2) - 3 \cdot S_{298}^0 [\text{Fe}_2\text{O}_3] =$$

$$= 2 \cdot 151,46 + 1/2 \cdot 205,03 - 3 \cdot 89,96 = 135,555 \text{ Дж/К}.$$

Энергию Гиббса при 900 К находим из соотношения

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{\text{x.p.}}^0 - T\Delta S_{\text{x.p.}}^0,$$

$$\Delta G_{900}^0 = 228540 - 900 \cdot 135,555 = 106\,540,5 \text{ Дж},$$

$$\lg K_p = \frac{\Delta G_{900}^0}{-19,15 \cdot T} = \frac{106\,540,5}{-19,15 \cdot 900} = -6,1816; K_p = 6,583 \cdot 10^{-7}.$$

Для данного гетерогенного процесса $K_p = p_{(O_2)}^{\frac{1}{2}}$, отсюда

$$p_{(O_2)} = (K_p)^2 = 4,334 \cdot 10^{-13} \text{ атм}.$$

Если давление кислорода равно 1 атм, то

$$\lg K_p = \lg 1^{\frac{1}{2}} = \lg 1 = 0 \text{ и } \Delta G_T^0 = -19,15 \cdot T \cdot \lg K_p = 0.$$

Найдем температуру, при которой $\Delta G_T^0 = 0$:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{\text{x.p.}}^0 - T\Delta S_{\text{x.p.}}^0 = 0, \text{ отсюда}$$

$$T = \frac{\Delta H_{\text{x.p.}}^0}{\Delta S_{\text{x.p.}}^0} = \frac{228\,540}{135,555} = 1\,686 \text{ К}.$$

Следовательно, при температуре 1 686 К, когда давление кислорода равно внешнему (1 атм), начнется разложение Fe_2O_3 . Иногда эту температуру называют температурой начала реакции.

Контрольные задания

1. Дайте определение стандартной теплоты образования вещества. Для каких веществ (H_2), (Br_2), (I_2), (H_2O), (Hg) стандартные теплоты образования равны нулю?

2. Для какого из веществ (H_2O) или (H_2O) абсолютная стандартная энтропия меньше?

3. Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования (NO)? Вычислите теплоту образования (NO), исходя из следующих термодимических уравнений:

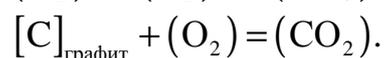
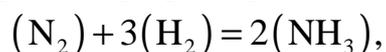


4. При взаимодействии 6,3 г железа с серой выделилось 11,31 кДж теплоты. Вычислите теплоту образования сульфида железа (II).

5. При получении эквивалентной массы гидроксида кальция из твердого оксида кальция и жидкой воды выделяется 32,53 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования оксида кальция.

6. Уменьшается или увеличивается энтропия при переходах: а) воды в пар; б) графита в алмаз? Почему? Вычислите ΔS_{298}^0 для каждого превращения.

7. Вычислите изменение энтропии для реакций, протекающих по уравнениям:



Почему в этих реакциях $\Delta S_{\text{x.p.}}^0 > 0$; < 0 ; ≈ 0 ?

8. Как можно объяснить невозможность протекания при стандартных условиях экзотермической реакции:

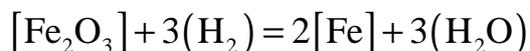


9. Исходя из значений стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ, вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению:



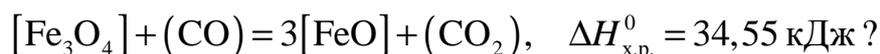
Может ли эта реакция при стандартных условиях идти самопроизвольно?

10. Вычислите ΔG_T^0 реакции, протекающей по уравнению



при 500 и 2000 К, используя значения стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий веществ. Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 водородом при указанных температурах?

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



12. При какой температуре наступит равновесие системы
 $4(\text{HCl}) + (\text{O}_2) = 2(\text{H}_2\text{O}) + 2(\text{Cl}_2), \quad \Delta H_{\text{x.p.}}^0 = -114,42 \text{ кДж?}$

Какое вещество: хлор или кислород является в этой системе более сильным окислителем и при каких температурах?

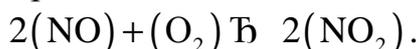
13. Какой из карбонатов: BeCO_3 или BaCO_3 можно получить взаимодействием соответствующих оксидов с оксидом углерода (IV) при стандартных условиях? Вывод сделайте, вычислив ΔG_{298}^0 реакций.

14. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите константу равновесия процесса $(\text{H}_2) + (\text{Cl}_2) \rightleftharpoons 2(\text{HCl})$ при 25°C и 727°C . Сделайте вывод об изменении состава газовой смеси в зависимости от температуры.

15. Определите при какой температуре константа равновесия системы



16. Вычислите K_p при 298 К для системы



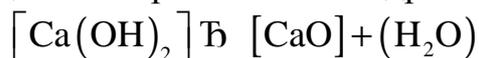
Происходит ли при стандартных условиях превращение (NO) в (NO_2) ?

17. Вычислите давление разложения оксида ртути (II):



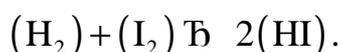
при 227°C и определите температуру, при которой давление кислорода равно 101 325 Па.

18. Вычислите давление разложения гидроксида кальция:



при температуре 27°C и определите температуру, при которой давление водяных паров достигнет 101325 Па.

19. Рассчитайте при стандартных условиях константу равновесия системы:



Изменится ли численное значение константы: а) при изменении температуры, б) при изменении исходной концентрации водорода?

5. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ

Все химические реакции можно условно разбить на две группы:

необратимые и обратимые. Обратимые реакции протекают одновременно в двух противоположных направлениях. В общем случае для реакции



применим закон действующих масс. Скорость прямой реакции равна

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot C_A^n \cdot C_B^m,$$

а скорость обратной реакции –

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} \cdot C_C^p \cdot C_D^q.$$

Состояние системы, в котором скорости прямой и обратной реакции равны, называют *химическим равновесием*. Концентрации реагирующих веществ в состоянии равновесия называют *равновесными концентрациями*.

Для состояния равновесия можно записать

$$k_{\text{пр}} \cdot C_A^n \cdot C_B^m = k_{\text{обр}} \cdot C_C^p \cdot C_D^q.$$

Откуда можно выразить отношение константы скорости прямой и обратной реакции через равновесные концентрации реагирующих веществ. Это отношение не зависит от концентраций реагирующих веществ и называется *константой равновесия*:

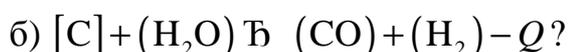
$$K_{\text{равн}} = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{C_C^p \cdot C_D^q}{C_A^n \cdot C_B^m}.$$

Константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры. Константу равновесия, выраженную через молярные концентрации реагирующих веществ, обозначают K_C , а через парциальные давления реагирующих газообразных веществ – K_p . В общем случае константа равновесия равна отношению произведения *равновесных* концентраций *продуктов реакции* в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, к произведению равновесных концентраций *исходных веществ* в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

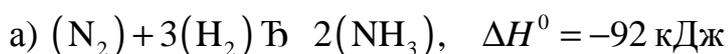
Состояние равновесия сохраняется до тех пор, пока на систему не оказано внешнее воздействие: изменение температуры, концентрации реагирующих веществ или давления. При этом нарушается равенство скоростей прямой и обратной реакций, но через некоторое время скорости снова выравниваются. Однако новое состояние равновесия смещено относительно старого в направлении той реакции, которая временно протекала с большей скоростью. В новом состоянии

равновесия равновесные концентрации будут другими. Такой переход от одного равновесного состояния к другому называется *смещением равновесия*. Направление смещения равновесия можно определить, руководствуясь **принципом Ле Шателье**: *если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия*. Так, повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением числа молекул газа; повышение концентрации одного из реагирующих веществ смещает равновесие в сторону реакции, по которой это вещество расходуется; повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции.

Пример 1. Какими изменениями температуры, давления и концентрации H_2 можно повысить выход продуктов в системах:



Решение. Чтобы повысить выход продуктов нужно так изменить температуру (T), давление (P) и концентрацию H_2 ($C(\text{H}_2)$), чтобы химическое равновесие сместилось в сторону прямой реакции, т.е. вправо.



Согласно принципу Ле Шателье, повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции. Так как прямая реакция экзотермическая ($\Delta H^0 < 0$), то обратная реакция – эндотермическая и повышение температуры сместит равновесие влево. Следовательно, для смещения равновесия вправо *температуру* нужно *уменьшить*.

Повышение *давления* смещает равновесие в сторону реакции идущей с уменьшением числа молекул газа. В левой части уравнения реакции 4 молекулы газа, в правой – 2. Значит прямая реакция идет с уменьшением числа молекул газа и для смещения равновесия вправо *давление* нужно *увеличить*.

Повышение *концентрации* реагирующих веществ смещает равновесие в сторону реакции, по которой это вещество расходуется. H_2 – исходное вещество и расходуется при протекании прямой реакции, значит для смещения равновесия вправо *концентрацию* H_2 нужно *увеличить*.



Так как прямая реакция эндотермическая, то для смещения равновесия вправо *температуру* нужно *увеличить*.

В левой части уравнения одна молекула газа, в правой – две. Следовательно, прямая реакция идет с увеличением числа молекул газа и для смещения равновесия вправо *давление* нужно *уменьшить*.

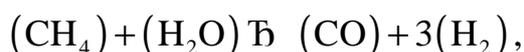
H_2 – продукт реакции и расходуется при протекании обратной реакции. Поэтому для смещения равновесия вправо *концентрацию* H_2 нужно *уменьшить*.

Ниже приведены примеры вычисления равновесных концентраций веществ, константы равновесия и исходных (начальных) концентраций веществ, т.е. концентраций в момент смешивания исходных веществ, когда продукты реакции отсутствуют. Равновесные концентрации веществ обозначим символом C , исходные концентрации – C_0 , а изменения концентраций веществ к моменту наступления равновесия – ΔC . При решении задач предполагаем, что объем системы постоянен и равен 1 л. Тогда количества реагирующих веществ равны концентрациям. Изменения концентраций ΔC будут пропорциональны стехиометрическим коэффициентам соответствующих веществ в уравнении реакции. Для *исходных веществ* выполняется соотношение

$$C_0 = C + \Delta C,$$

а для *продуктов* реакции – $C = \Delta C$.

Пример 2. Найдите равновесные концентрации CH_4 , H_2O и H_2 в системе



если известно, что начальные концентрации CH_4 и H_2O равны 0,1 и 0,2 моль/л соответственно, а равновесная концентрация CO составляет 0,08 моль/л. Найдите константу равновесия K_C .

Решение. По условию задачи к моменту наступления равновесия образовалось 0,08 моль CO : $C(CO) = 0,08$ моль/л. Составим пропорцию согласно коэффициентам в уравнении реакции:

при образовании 1 моль CO образуется 3 моль H_2

при образовании 0,08 моль CO образуется x моль H_2

$$x = \frac{0,08 \cdot 3}{1} = 0,24 \text{ моль}, \quad C(H_2) = 0,24 \text{ моль/л.}$$

Аналогично находим ΔC для CH_4 и H_2O :

на образование 1 моль CO расходуется 1 моль CH_4

на образование 0,08 моль CO расходуется x моль CH_4

$$x = \frac{0,08 \cdot 1}{1} = 0,08 \text{ моль}, \quad \Delta C(\text{CH}_4) = 0,08 \text{ моль/л};$$

на образование 1 моль CO расходуется 1 моль H_2O

на образование 0,08 моль CO расходуется x моль H_2O

$$x = \frac{0,08 \cdot 1}{1} = 0,08 \text{ моль}, \quad \Delta C(\text{H}_2\text{O}) = 0,08 \text{ моль/л};$$

Поскольку по условию $C_0(\text{CH}_4) = 0,1$ моль/л, а $C_0(\text{H}_2\text{O}) = 0,2$ моль/л, то равновесные концентрации исходных веществ ($C = C_0 - \Delta C$):

$$C(\text{CH}_4) = 0,1 - 0,08 = 0,02 \text{ моль/л}, \quad C(\text{H}_2\text{O}) = 0,2 - 0,08 = 0,12 \text{ моль/л}.$$

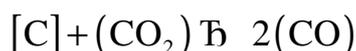
Если коэффициенты в уравнении реакции невелики, то вычисления C и ΔC часто проводят в уме и представляют их в форме таблицы:

	(CH_4)	+	(H_2O)	\rightleftharpoons	(CO)	+	$3(\text{H}_2)$
C_0	0,1		0,2		–		–
ΔC	0,08		0,08		0,08		0,24
C	0,02		0,12		0,08		0,24

Константа равновесия рассматриваемой реакции будет равна

$$K_c = \frac{C(\text{CO}) \cdot C^3(\text{H}_2)}{C(\text{CH}_4) \cdot C(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,08 \cdot (0,24)^3}{0,02 \cdot 0,12} = 0,4608.$$

Пример 3. При некоторой температуре константа равновесия реакции



равна 0,1. Найти равновесные концентрации CO_2 и CO в системе, если исходная концентрация CO_2 равна 0,01 моль/л.

Решение. Поскольку коэффициенты реакции невелики представим значения C и ΔC в табличной форме. Примем, что к моменту наступления равновесия прореагировало x моль CO_2 , т.е.

$$\Delta C(\text{CO}_2) = x \text{ моль/л}.$$

	$[\text{C}]$	+	(CO_2)	\rightleftharpoons	$2(\text{CO})$
C_0	–		0,01		–
ΔC	–		x		$2x$

C	–	0,01-x	2x
---	---	--------	----

Поскольку содержание твердых веществ в системе не оказывает влияния на химическое равновесие и концентрации веществ в твердом состоянии не входят в выражение константы равновесия, то для углерода ([C]) в таблице не приведено значений. Запишем выражение константы равновесия для рассматриваемой реакции:

$$K_c = \frac{C^2(\text{CO})}{C(\text{CO}_2)}$$

Из этого выражения найдем x : $0,1 = \frac{(2x)^2}{0,01 - x}$;

$$4x^2 + 0,1x - 0,001 = 0;$$

$$D = 0,01 + 4 \cdot 4 \cdot 0,001 = 0,026;$$

$$x_1 = \frac{-0,1 - \sqrt{0,026}}{2 \cdot 4} = -0,0327, \text{ не подходит}$$

$$x_2 = \frac{-0,1 + \sqrt{0,026}}{2 \cdot 4} = 0,00766, \text{ подходит.}$$

Значит равновесные концентрации веществ будут равны:

$$C(\text{CO}) = 0,01 - 0,00766 = 0,00234 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{CO}_2) = 2 \cdot 0,00766 = 0,01532 \text{ моль/л.}$$

Пример 4. Исходные концентрации N_2 и O_2 в системе $(\text{N}_2) + (\text{O}_2) \rightleftharpoons 2(\text{NO})$

равны 0,03 и 0,01 моль/л соответственно. К моменту наступления равновесия в реакцию вступило 5 % N_2 . Определить равновесные концентрации веществ в системе и константу равновесия.

Решение. Определим количество N_2 вступившего в реакцию:

$$0,03 \text{ моль } \text{N}_2 \quad \text{—} \quad 100 \%$$

$$x \text{ моль } \text{N}_2 \quad \text{—} \quad 5 \%$$

$$x = \frac{0,03 \cdot 5}{100} = 0,0015 \text{ моль,}$$

$$\Delta C(\text{N}_2) = 0,0015 \text{ моль/л.}$$

Представим значения C и ΔC в табличном виде:

	(N_2)	+	(O_2)	\rightleftharpoons	$2(\text{NO})$
C_0	0,03		0,01		–
ΔC	0,0015		0,0015		$2 \cdot 0,0015$

C	0,03–0,0015	0,01–0,0015	2·0,0015
-----	-------------	-------------	----------

Равновесные концентрации веществ будут равны:

$C(N_2) = 0,0285$ моль/л; $C(O_2) = 0,0085$ моль/л; $C(NO) = 0,003$ моль/л.

Константа равновесия данной реакции:

$$K_C = \frac{C^2(NO)}{C(N_2) \cdot C(O_2)} = \frac{(0,003)^2}{0,0285 \cdot 0,0085} = 0,0372.$$

Контрольные задания

1. Напишите математические выражения констант равновесия (K_C , K_P) для следующих систем:

- а) $[S] + (O_2) \rightleftharpoons (SO_2)$; б) $2(SO_2) + (O_2) \rightleftharpoons 2(SO_3)$;
 в) $(N_2) + 3(H_2) \rightleftharpoons 2(NH_3)$; г) $(N_2) + (O_2) \rightleftharpoons 2(NO)$;
 д) $[HgO] \rightleftharpoons \{Hg\} + 1/2(O_2)$; е) $(CO) + (Cl_2) \rightleftharpoons (COCl_2)$.

2. Запишите выражения констант равновесия K_P и K_C для следующих реакций:

- а) $(H_2) + (I_2) \rightleftharpoons 2(HI)$; б) $2(NO) + (O_2) \rightleftharpoons 2(NO_2)$;
 в) $[C] + (CO_2) \rightleftharpoons 2(CO)$; г) $[AgNO_3] \rightleftharpoons [Ag] + (NO_2) + 1/2(O_2)$;
 д) $2(NO_2) \rightleftharpoons (N_2O_4)$; е) $(CO) + (H_2O) \rightleftharpoons (CO_2) + (H_2)$.

3. В каком направлении произойдет смещение равновесия при повышении температуры в системах:

- а) $(N_2) + (O_2) \rightleftharpoons 2(NO)$, $\Delta H^0 > 0$;
 б) $[CaCO_3] \rightleftharpoons [CaO] + (CO_2) - 178$ кДж;
 в) $(H_2) + [S] \rightleftharpoons (H_2S) + Q$?

4. В каком направлении сместится химическое равновесие при понижении давления в системах:

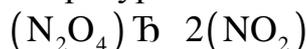
- а) $2(NH_3) + 5/2(O_2) \rightleftharpoons 2(NO) + 3\{H_2O\}$;
 б) $(H_2) + [Se] \rightleftharpoons (H_2Se)$; в) $(N_2O) + 1/2(O_2) \rightleftharpoons 2(NO)$?

5. В каком направлении сместится равновесие системы



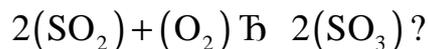
если: а) уменьшить концентрацию паров воды; б) увеличить температуру; в) повысить давление?

6. При понижении температуры степень диссоциации N_2O_4

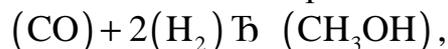


уменьшается. Укажите знак ΔH^0 реакции диссоциации.

7. Какими изменениями концентрации кислорода, температуры и общего давления можно повысить выход оксида серы (VI) в процессе

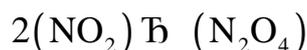


8. Вычислите равновесные концентрации CO и H₂ в реакции



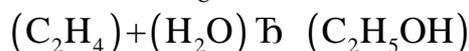
если их начальные концентрации составляли 0,014 и 0,028 моль/л соответственно, а равновесная концентрация CH₃OH – 0,01 моль/л. Вычислите константу равновесия K_C .

9. Равновесие в системе



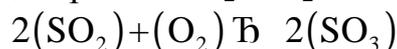
установилось при концентрациях веществ: NO₂ – 0,03 моль/л; N₂O₄ – 0,01 моль/л. Вычислите константу равновесия K_C и исходную концентрацию NO₂.

10. Константа равновесия K_C системы



при некоторой температуре равна 40. Определите равновесные концентрации реагирующих веществ, если исходные концентрации C₂H₄ и H₂O одинаковы и равны 0,1 моль/л.

11. Исходные концентрации SO₂ и O₂ в системе



составляли 0,1 и 0,2 моль/л соответственно. Вычислите равновесные концентрации реагирующих веществ и константу равновесия K_C , если к моменту наступления равновесия прореагировало 90 % SO₂.

12. Определите степень разложения фосгена к моменту наступления равновесия



если исходная концентрация COCl₂ составляет 0,05 моль/л, а константа равновесия K_C равна 20.

13. Определите степень превращения NO в NO₂ в системе



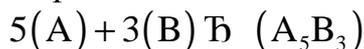
если равновесные концентрации NO и NO₂ одинаковы и составляют 0,01 моль/л.

14. В замкнутом сосуде протекает реакция



Константа равновесия реакции равна 0,04, а равновесная концентрация вещества B составляет 0,02 моль/л. Найдите начальную концентрацию вещества AB.

15. Исходные концентрации веществ А и В в системе



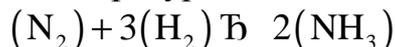
равны соответственно 1,5 и 2 моль/л. Равновесная концентрация вещества А составила 0,7 моль/л. Определите константу равновесия.

16. Вычислите константу равновесия в системе



если исходные концентрации SO_2 и CO_2 равны по 1 моль/л, а равновесная концентрация CO – 0,001 моль/л.

17. При некоторой температуре константа равновесия реакции



равна 100. Найдите равновесную концентрацию NH_3 и исходные концентрации N_2 и H_2 , если равновесные концентрации N_2 и H_2 равны соответственно 2,35 и 1,44 моль/л.

6. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

Раствор это гомогенная система переменного состава, содержащая два или более компонента. Растворы бывают твердые, жидкие и газообразные. Компоненты раствора условно делят на *растворенные вещества* и *растворитель*.

Состав растворов выражают с помощью долей и концентраций. Доли это безразмерные величины, их можно использовать для выражения состава любых растворов: твердых, жидких и газообразных. Концентрации – размерные величины, их невозможно использовать для некоторых видов растворов. Практически наиболее важны жидкие растворы, состав которых чаще всего выражают молярной концентрацией.

Массовая доля вещества А в растворе – отношение массы вещества А к общей массе раствора

$$\omega(A) = \frac{m(A)}{m_{\text{р-ра}}},$$

где $m(A)$ – масса вещества А в растворе; $m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора. Массовая доля выражается в процентах или долях единицы.

Молярная (молярная) доля вещества А в растворе – отношение количества вещества А в растворе к сумме количеств веществ всех компонентов раствора

$$x(A) = \frac{n(A)}{n_{\text{р-ра}}},$$

где $n(A)$ – количество вещества A в растворе, моль; $n_{\text{р-ра}}$ – сумма количеств всех компонентов раствора, моль. Мольная доля также выражается в процентах и долях единицы. Сумма массовых (мольных) долей всех компонентов раствора равна 1.

Молярная концентрация вещества A (молярность) – отношение количества вещества к объему раствора

$$C(A) = \frac{n(A)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(A)}{M(A) \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

где $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л; $M(A)$ – молярная масса вещества A , г/моль. Молярная концентрация показывает содержание количества вещества в **1 литре** раствора и измеряется в моль/л. Размерность молярности можно обозначать также сокращенно буквой **М**. Например, одномолярный раствор HCl можно обозначить: $C(\text{HCl}) = 1$ моль/л и **1 М** HCl .

Молярная концентрация вещества эквивалента $\frac{1}{z}A$ (нормальность, нормальная концентрация) – отношение количества вещества эквивалента к объему раствора

$$C\left(\frac{1}{z}A\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}A\right)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(A)}{M\left(\frac{1}{z}A\right) \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{z \cdot m(A)}{M(A) \cdot V_{\text{р-ра}}} = z \cdot C(A),$$

где $n\left(\frac{1}{z}A\right)$ – количество вещества эквивалента $\frac{1}{z}A$ в растворе, моль; $M\left(\frac{1}{z}A\right)$ – молярная масса вещества эквивалента $\frac{1}{z}A$, г/моль; z – число эквивалентности. Молярная концентрация эквивалента показывает содержание количества вещества эквивалента в **1 литре** раствора и измеряется в моль/л. Нормальность иногда обозначают также буквой **N**. Размерность нормальности можно обозначать сокращенно **н**. Например, однонормальный раствор H_2SO_4 можно обозначить: $C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 1$ моль/л, $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л и **1 н**. H_2SO_4 .

Моляльная концентрация вещества A (моляльность) – отношение количества растворенного вещества к массе растворителя

$$C_m(A) = \frac{n(A)}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m(A)}{M(A) \cdot m_{\text{р-ля}}},$$

где $m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, кг. Моляльность показывает, какое количество вещества растворено в **1 кг** растворителя, и измеряется в

МОЛЬ/КГ.

Пример 1. Найти массовую долю (%), мольную долю, молярность, моляльность и нормальность MgSO_4 в растворе, 1000 г которого содержит 198 г MgSO_4 ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,215$ г/мл).

Дано:

$$m_{\text{р-ра}} = 1000 \text{ г}$$

$$m(\text{MgSO}_4) = 198 \text{ г}$$

$$\rho_{\text{р-ра}} = 1,215 \text{ г/мл}$$

$\omega, x, C, C_m, C\left(\frac{1}{z}\right) - ?$

Решение:

1. Массовая доля:

$$\omega(\text{MgSO}_4) = \frac{m(\text{MgSO}_4)}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{198}{1000} = 0,198 \text{ или } 19,8 \%$$

2. Мольная доля:

$$n(\text{MgSO}_4) = \frac{m(\text{MgSO}_4)}{M(\text{MgSO}_4)} = \frac{198}{24 + 32 + 16 \cdot 4} = \frac{198}{120} = 1,65 \text{ моль.}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{р-ра}} - m(\text{MgSO}_4) = 1000 - 198 = 802 \text{ г} = 0,802 \text{ кг.}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{802 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 44,56 \text{ моль}$$

$$x(\text{MgSO}_4) = \frac{n(\text{MgSO}_4)}{n(\text{MgSO}_4) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1,65}{1,65 + 44,56} = 0,0357$$

3. Молярная концентрация:

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}} = \frac{1000 \text{ г}}{1,215 \text{ г/мл}} = 823 \text{ мл} = 0,823 \text{ л}$$

$$C(\text{MgSO}_4) = \frac{n(\text{MgSO}_4)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{1,65}{0,823} = 2,00 \text{ моль/л}$$

4. Нормальная концентрация (связана с молярной):

$$C\left(\frac{1}{z}\text{MgSO}_4\right) = z \cdot C(\text{MgSO}_4) = 2 \cdot 2,00 = 4,00 \text{ моль/л}$$

5. Моляльная концентрация (растворитель – H_2O , его масса в кг):

$$C_m(\text{MgSO}_4) = \frac{n(\text{MgSO}_4)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1,65 \text{ моль}}{0,802 \text{ кг}} = 2,06 \text{ моль/кг.}$$

Пример 2. Сколько миллилитров 40 %-го раствора соляной кислоты плотностью 1,198 г/мл нужно для приготовления 1 л 0,1 н. раствора?

Дано:
 $\omega_0(\text{HCl}) = 40\%$ или 0,4
 $\rho_0 = 1,18 \text{ г/мл}$
 $C(\frac{1}{z}\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$
 $V_{\text{р-ра}} = 1 \text{ л}$
 $V_0 = ?$

Решение:

1. Найдем массу соляной кислоты, которая должна содержаться в приготовленном растворе:

$$m(\text{HCl}) = C(\frac{1}{z}\text{HCl}) \cdot M(\frac{1}{z}\text{HCl}) \cdot V_{\text{р-ра}},$$

где $M(\frac{1}{z}\text{HCl}) = 1 \cdot M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль}$.

$$m(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 36,5 \cdot 1 = 3,65 \text{ г.}$$

2. Поскольку раствор готовят разбавлением водой 40 %-го раствора, то такая же масса HCl должна содержаться в 40 %-м растворе. Найдем массу 40 %-го раствора, содержащую 3,65 г HCl:

$$\omega_0(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{m_{\text{р-ра}}} \Rightarrow m_{\text{р-ра}} = \frac{m(\text{HCl})}{\omega_0(\text{HCl})} = \frac{3,65}{0,4} = 9,125 \text{ г.}$$

3. Найдем объем 40 %-го раствора:

$$V_0 = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_0} = \frac{9,125 \text{ г}}{1,198 \text{ г/мл}} = 7,6 \text{ мл.}$$

Пример 3. Найти молярную концентрацию 15 %-го раствора H_2SO_4 плотностью 1,10 г/мл.

Дано:
 $\omega = 15\%$ или 0,15
 $\rho_{\text{р-ра}} = 1,10 \text{ г/мл}$
 $C = ?$

Решение:

Пусть $V_{\text{р-ра}} = 1 \text{ л} = 1000 \text{ мл}$.

1. Найдем массу 1 л раствора:

$$m_{\text{р-ра}} = \rho_{\text{р-ра}} \cdot V_{\text{р-ра}} = 1,10 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл} = 1100 \text{ г.}$$

2. Найдем массу H_2SO_4 в 1 л раствора:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \omega \cdot m_{\text{р-ра}} = 0,15 \cdot 1100 = 165 \text{ г.}$$

3. Найдем молярную концентрацию:

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{165 \text{ г}}{98 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 1,68 \text{ моль/л.}$$

Пример 4. Вычислить массовую долю Na_2CO_3 в его 3,07 н. растворе, если плотность этого раствора 1,15 г/см³.

Дано:
 $C(\frac{1}{z}\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3,07 \text{ моль/л}$
 $\rho_{\text{р-ра}} = 1,15 \text{ г/см}^3$
 $\omega = ?$

Решение:

Пусть $V_{\text{р-ра}} = 1 \text{ л} = 1000 \text{ мл} = 1000 \text{ см}^3$.

1. Найдем массу 1 л раствора:

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} = 1000 \cdot 1,15 = 1150 \text{ г.}$$

2. Найдем массу Na_2CO_3 в 1 л раствора:

$$M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) = \frac{1}{2} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} \cdot 106 = 53 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot V_{\text{р-ра}} = 3,07 \cdot 53 \cdot 1 = 162,71 \text{ г.}$$

3. Найдем массовую долю Na_2CO_3 в растворе:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{162,71}{1150} = 0,1415 \text{ или } 14,15 \%$$

Пример 5. Сколько граммов CaCO_3 выпадет в осадок, если к 400 мл 0,5 н. раствора CaCl_2 прибавить избыток раствора соды?

<i>Дано:</i> $C\left(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2\right) = 0,5 \text{ моль/л}$ $V_{\text{р-ра}} = 400 \text{ мл} = 0,4 \text{ л}$ $\omega - ?$	<i>Решение:</i> При сливании растворов CaCl_2 и соды (Na_2CO_3) протекает реакция обмена: $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaCl}$
---	---

Для решения задачи будем использовать закон эквивалентов: количества вещества эквивалента реагирующих веществ одинаковы, т.е.

$$n\left(\frac{1}{2}\text{CaCO}_3\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2\right) = C\left(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2\right) \cdot V_{\text{р-ра}} = 0,5 \cdot 0,4 = 0,2 \text{ моль.}$$

Найдем массу CaCO_3 :

$$m(\text{CaCO}_3) = n\left(\frac{1}{2}\text{CaCO}_3\right) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{CaCO}_3\right) = 0,2 \cdot \frac{1}{2} \cdot 100 = 10 \text{ г.}$$

Пример 6. Сколько грамм $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ надо растворить в 800 г воды, чтобы получить 10 %-й (по массе) раствор Na_2SO_4 ?

<i>Дано:</i> $m(\text{H}_2\text{O}) = 800 \text{ г}$ $\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10\%$ $m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) - ?$	<i>Решение:</i> Обозначим массу кристаллогидрата за x : $m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = x$ Запишем выражение для ω :
--	--

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{x + 800} = 0,1$$

Выразим массу безводного Na_2SO_4 в x г кристаллогидрата:

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль}; M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 142 + 180 = 322 \text{ г/моль};$$

322 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ содержат 142 г Na_2SO_4 x г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ содержат m г Na_2SO_4	$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{142 \cdot x}{322}$
--	---

Подставим $m(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ в выражение для ω и найдем x :

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{142x}{322(x + 800)} = 0,1$$

$$142 \cdot x = 0,1 \cdot 322 \cdot (800 + x) = 25\,760 + 32,2 \cdot x$$

$$109,8 \cdot x = 25\,760$$

$$x = 234,6$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 234,6 \text{ г.}$$

Контрольные задания

1. Найдите массовую долю (%), мольную долю, молярность, моляльность и нормальность соляной кислоты в растворе, 1 л которого содержит 291,3 г HCl ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,13 \text{ г/см}^3$).

2. Найдите массовую долю (%), мольную долю, молярность, моляльность и нормальность NH_4Cl в растворе, 100 г которого содержит 27,1 г NH_4Cl ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,075 \text{ г/см}^3$).

3. Найдите массовую долю (%), мольную долю, молярность, моляльность и нормальность H_3PO_4 в растворе, 1000 г которого содержит 400 г H_3PO_4 ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,25 \text{ г/мл}$).

4. Сколько миллилитров 96 %-го раствора H_2SO_4 плотностью 1,84 г/мл нужно взять для приготовления 1 л 0,25 н. раствора?

5. Сколько миллилитров 40 %-го раствора H_3PO_4 , плотностью 1,25 г/мл требуется для приготовления 250 мл 0,1 М раствора.

6. Сколько грамм NaOH нужно для приготовления 0,5 л 1 М раствора гидроксида натрия.

7. Сколько миллилитров 0,5 М раствора H_2SO_4 можно приготовить из 15 мл 2,5 М раствора?

8. Какую массу 20 %-го (по массе) раствора KOH надо добавить к 1 кг 50 %-го (по массе) раствора, чтобы получить 25 %-й раствор?

9. Определите массовую долю вещества в растворе, полученном смешением 300 г 25 %-го и 400 г 40 %-го (по массе) растворов этого вещества.

10. К 500 мл 32 %-го раствора HNO_3 ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,20 \text{ г/мл}$) прибавили 1 л воды. Чему равна массовая доля HNO_3 в полученном растворе?

11. Вычислите массовую долю азотной кислоты в растворе, полученном при сливании 100 мл 10 %-го ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,05 \text{ г/см}^3$) и 150 мл 20 %-го ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,12 \text{ г/см}^3$) растворов азотной кислоты.

12. Найдите молярную концентрацию 19,8 %-го раствора MgSO_4 плотностью 1,215 г/см³.

13. Чему равна молярность 2 н. раствора H_2SO_4 ?

14. Вычислить массовую долю 0,96 М раствора Na_2CO_3 плотностью 1,095 г/см³.

15. Найти молярную концентрацию эквивалента 4 %-ного

раствора H_3PO_4 ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,020 \text{ г/см}^3$).

16. Вычислить моляльность 20 %-го раствора NaOH .

17. Сколько литров 0,03 н. раствора H_3PO_4 способно прореагировать с 300 мл 2 н. раствора NaOH ?

18. Какой объем 3 н. раствора H_2SO_4 требуется для нейтрализации 8,415 г KOH ?

19. Сколько грамм Na_2CO_3 требуется для взаимодействия с 600 мл 0,5 н. HNO_3 ?

20. Для полного осаждения BaSO_4 из 100 г 15 %-го раствора BaCl_2 потребовалось 14,4 мл раствора H_2SO_4 . Найти нормальность раствора H_2SO_4 .

21. Для нейтрализации 20 мл 0,1 н. раствора кислоты потребовалось 8 мл раствора NaOH . Сколько грамм NaOH содержит 1 л этого раствора?

22. Сколько грамм $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нужно растворить в 1000 мл воды, чтобы получить 1 %-й раствор Na_2CO_3 ?

23. В какой массе воды нужно растворить 2,06 г медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) для получения 10 %-го раствора CuSO_4 ?

24. Растворимость сероводорода при 0°C и 1 атм составляет 0,462 л на 100 г воды. Рассчитать молярную и моляльную концентрацию, а также массовую (%) и мольную долю H_2S в его насыщенном растворе ($\rho_{\text{р-ра}} \sim 1 \text{ г/см}^3$).

25. Рассчитать молярность и нормальность раствора фосфорной кислоты с мольной долей кислоты 0,082 и плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$.

7. РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Распад растворенного вещества на ионы под действием молекул растворителя называется *электролитической диссоциацией*. Вещества, распадающиеся в растворах или расплавах на положительно и отрицательно заряженные ионы, называются *электролитами*. Положительно заряженные ионы называют *катионами*, отрицательно заряженные – *анионами*. Кислоты, основания и соли являются электролитами.

Степень диссоциации (α) – отношение числа молекул электролита, распавшихся на ионы к общему числу молекул электролита в растворе. По значению степени диссоциации электролиты делят на сильные и слабые. К *сильным* относят те электролиты, у которых $\alpha \rightarrow 1$. К *слабым* относят те электролиты, у

которых $\alpha \rightarrow 0$. Сильными электролитами в водных растворах являются почти все соли, некоторые кислоты (HCl , HBr , HI , HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_3 , H_2SeO_4) и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов (LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2).

Электролитическую диссоциацию можно рассматривать как химическую реакцию и выражать уравнением реакции. Диссоциация сильных электролитов – необратимая реакция



Диссоциация слабых электролитов – обратимая реакция



В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между молекулами электролита и ионами. Для диссоциации слабого бинарного электролита KA



на основании закона действия масс можно записать выражение константы равновесия

$$K_C = \frac{C_{\text{K}^+} \cdot C_{\text{A}^-}}{C_{\text{KA}}}.$$

Константу равновесия K_C в данном случае называют *константой диссоциации* и обозначают K . Константа диссоциации электролита связана со степенью диссоциации соотношением

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{1 - \alpha} \text{ (закон разбавления Оствальда),}$$

где C_0 – молярная концентрация растворенного электролита, моль/л. Если $\alpha = 1$, то это соотношение упрощается:

$$K \approx \alpha^2 \cdot C_0.$$

Константы диссоциации слабых кислот и оснований приводятся в справочниках (Приложение. Таблица 2). Зная значение константы диссоциации и концентрацию растворенного электролита, можно вычислить степень диссоциации. Если $\alpha = 1$, то

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C_0}}.$$

Концентрации ионов, образующихся при диссоциации электролита можно найти по формуле

$$C_{\text{иона}} = \alpha \cdot n \cdot C_0,$$

где n – число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита.

Наибольшее значение имеют растворы электролитов в воде. Вода является слабым электролитом и диссоциирует согласно уравнению:



Для чистой воды и разбавленных водных растворов произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов – величина постоянная и называется *ионным произведением воды*

$$K_w = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 10^{-14} \text{ (22}^\circ\text{C)}.$$

Для водных растворов важное значение имеет оценка кислотности раствора. Для этого используют *водородный показатель* – отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода в растворе

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

или гидроксильный показатель

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-}.$$

Для воды и разбавленных водных растворов справедливо соотношение

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Для чистой воды $\text{pH} = 7$. Растворы, для которых $\text{pH} \approx 7$ называют нейтральными. Если $\text{pH} < 7$, то раствор будет кислым, а если $\text{pH} > 7$ – щелочным.

Пример 1. Вычислить концентрацию ионов H^+ , OH^- и pH в растворе: а) 0,1 М HNO_2 ; б) 0,1 н. H_2SO_4 ; в) 0,04 %-го раствора NaOH плотностью 1 г/мл.

а) Дано:

$$C_0 = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{H}^+}, C_{\text{OH}^-}, \text{pH} - ?$$

Решение:

Запишем уравнение диссоциации кислоты



Поскольку кислота *слабая*, степень диссоциации находим по формуле:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_0}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = \sqrt{40 \cdot 10^{-4}} = 6,32 \cdot 10^{-2},$$

где $K(\text{HNO}_2) = 4 \cdot 10^{-4}$ – табличное значение (Приложение. Таблица 2).

При диссоциации кислоты образуются ионы H^+ . Их концентрацию найдем по формуле

$$C_{\text{H}^+} = \alpha \cdot C_0 = 6,32 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 6,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Концентрацию ионов OH^- найдем из выражения для ионного произведения воды:

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{K_W}{C_{\text{H}^+}} = \frac{10^{-14}}{6,32 \cdot 10^{-3}} = 1,58 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Найдем pH:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg(6,32 \cdot 10^{-3}) = 3 - \lg(6,32) = 3 - 0,80 = 2,20.$$

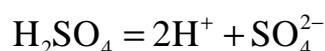
б) Дано:

$$C\left(\frac{1}{z}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{H}^+}, C_{\text{OH}^-}, \text{pH} - ?$$

Решение:

H_2SO_4 – сильная кислота:



Для сильных электролитов: $\alpha = 1$.

Концентрация ионов H^+ будет равна

$$C_{\text{H}^+} = \alpha \cdot n \cdot C_0 = 1 \cdot 2 \cdot C_0 = 2C_0 \text{ (в реакции образуется 2 иона } \text{H}^+ \text{).}$$

Найдем C_0 (молярную концентрацию H_2SO_4):

$$C_0 = C\left(\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{1}{z} \cdot C\left(\frac{1}{z}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{1}{2} \cdot 0,1 = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Тогда $C_{\text{H}^+} = 2 \cdot 0,05 = 0,1 \text{ моль/л;}$

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{K_W}{C_{\text{H}^+}} = \frac{10^{-14}}{0,1} = 1 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л;}$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg(0,1) = 1.$$

в) Дано:

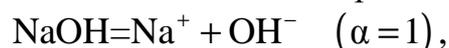
$$\omega(\text{NaOH}) = 0,04 \% \text{ или } 0,0004$$

$$\rho_{\text{р-ра}} = 1 \text{ г/мл}$$

$$C_{\text{H}^+}, C_{\text{OH}^-}, \text{pH} - ?$$

Решение:

NaOH – сильный электролит:



образует ионы OH^- . Тогда

$$C_{\text{OH}^-} = \alpha \cdot n \cdot C_0 = 1 \cdot 1 \cdot C_0 = C_0.$$

Найдем C_0 (молярную концентрацию NaOH , см. пример 3, стр. 48):

$$\text{пусть } V_{\text{р-ра}} = 1 \text{ л} = 1000 \text{ мл,}$$

$$m_{\text{р-ра}} = \rho_{\text{р-ра}} \cdot V_{\text{р-ра}} = 1 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл} = 1000 \text{ г,}$$

$$m(\text{NaOH}) = \omega \cdot m_{\text{р-ра}} = 0,0004 \cdot 1000 = 0,4 \text{ г,}$$

$$C_0 = C(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,4 \text{ г}}{40 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Тогда:

$$C_{\text{OH}^-} = 0,01 \text{ моль/л,}$$
$$C_{\text{H}^+} = \frac{K_w}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{10^{-14}}{0,01} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л,}$$
$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg(1 \cdot 10^{-12}) = 12.$$

Пример 2. Определить степень диссоциации угольной кислоты в 0,01 М растворе, учитывая только первую ступень диссоциации, если pH этого раствора равен 4,17.

Дано:

$$C(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = 4,17$$

$$\alpha - ?$$

Решение:

Уравнение диссоциации:



Найдем концентрацию ионов H^+ :

$$C_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,17} = 6,76 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Степень диссоциации найдем так:

$$C_{\text{H}^+} = \alpha \cdot C_0, \Rightarrow \alpha = \frac{C_{\text{H}^+}}{C_0} = \frac{6,76 \cdot 10^{-5}}{0,01} = 6,76 \cdot 10^{-3}.$$

Контрольные задания

1. Найдите молярную концентрацию ионов H^+ в водных растворах, в которых концентрация гидроксид-ионов (моль/л) составляет: а) 10^{-4} ; б) $3,2 \cdot 10^{-6}$; в) $7,4 \cdot 10^{-11}$.

2. Найти молярную концентрацию ионов OH^- в водных растворах, в которых концентрация ионов водорода (в моль/л) составляет:

а) 10^{-3} ; б) $6,5 \cdot 10^{-8}$; в) $1,4 \cdot 10^{-12}$.

3. Вычислить pH растворов, в которых концентрация ионов H^+ (моль/л) равна: а) $2 \cdot 10^{-7}$; б) $8,1 \cdot 10^{-3}$; в) $2,7 \cdot 10^{-10}$.

4. Вычислить pH растворов, в которых концентрация ионов OH^- (моль/л) равна: а) $4,6 \cdot 10^{-4}$; б) $5 \cdot 10^{-6}$; в) $9,3 \cdot 10^{-9}$.

5. Записать уравнения диссоциации электролитов: сульфат алюминия, азотная кислота, гидроксид натрия, азотистая кислота, гидроксид аммония, фосфорная кислота.

6. Вычислить pH 0,01 М раствора NH_4OH .

7. Найти pH 1 %-го раствора H_2SO_4 , плотность которого

1,005 г/мл.

8. Вычислить рН 0,1 М раствора хлорноватистой кислоты HClO .
9. Чему равен рН 1 %-го раствора NaOH плотностью 1,01 г/мл.
10. Определить рН 1 %-го раствора уксусной кислоты плотностью 1,0 г/мл.
11. Найти рН 2 %-го раствора аммиака плотностью 992 г/л.
12. Вычислить рН: а) 0,005 М раствора гидроксида бария; б) 0,01 н. раствора серной кислоты. Диссоциацию соединений считать полной.
13. В 250 мл раствора содержится 0,135 г синильной кислоты. Вычислить концентрацию ионов OH^- , H^+ и рН этого раствора.
14. При какой концентрации аммиака (моль/л) рН его раствора будет равен 10?
15. рН 0,01 н. раствора слабой одноосновной кислоты равен 4,39. Вычислить степень диссоциации и константу диссоциации кислоты.
16. Написать выражения констант диссоциации угольной кислоты.
17. 1,8 мл 36 %-го раствора соляной кислоты, плотность которого 1,18 г/мл, разбавили водой до 1 л. Найти рН полученного раствора.
18. Смешали равные объемы щелочей с рН = 13 и рН = 12. Вычислить рН полученного раствора.
19. Рассчитать рН насыщенного раствора углекислого газа в воде, если его растворимость составляет 0,1688 г на 100 г воды.
20. Растворимость сероводорода при 0°C и давлении 1 атм составляет 0,462 л на 100 г воды. Рассчитать рН насыщенного раствора H_2S ($\rho_{\text{р-ра}} \sim 1 \text{ г/см}^3$).
21. Рассчитайте рН 0,01 М раствора синильной кислоты. Увеличится или уменьшится рН после введения в раствор цианида калия?
22. Рассчитайте рН раствора, полученного растворением 0,2 г NaOH в 500 мл воды.
23. Определить степень диссоциации селеноводородной кислоты H_2Se в 0,01 М растворе, учитывая только первую степень диссоциации, если рН этого раствора равен 2,94. Вычислить константу диссоциации этой кислоты по первой ступени.

8. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ. ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКОВ

Применение закона действия масс к гетерогенной системе – насыщенному раствору малорастворимого электролита, находящегося

в равновесии со своим осадком:



дает выражение константы равновесия, которая и называется произведением растворимости (ПР):

$$ПР = K_C = C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n.$$

Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентраций его ионов в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам при данных ионах, при данной температуре – величина постоянная. Зная ПР малорастворимого электролита, можно вычислить его растворимость S (моль/л, г/л или г/100 мл раствора).

Произведение растворимости характеризует сравнительную растворимость одготипных веществ: чем больше ПР данного вещества, тем больше его растворимость.

Если произведение концентраций ионов в растворе $ПС = C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n$ малорастворимого электролита меньше ПР, то осадок не образуется, в этом случае раствор является ненасыщенным. Если $ПС = ПР$ раствор становится насыщенным по отношению к данному малорастворимому соединению. Образование осадка происходит в том случае, когда произведение концентраций ионов в растворе больше ПР, т.е. условие образования осадка:

$$C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n > ПР.$$

Растворимость малорастворимого электролита уменьшается, если его раствор содержит хорошо растворимый электролит, имеющий одноименный ион, согласно принципу Ле Шателье. Исключение составляют случаи образования комплексных соединений.

Пример 1. Рассчитать концентрацию ионов серебра и сульфид-ионов в насыщенном растворе сульфида серебра. $ПР(Ag_2S) = 6,3 \cdot 10^{-50}$ (Приложение. Таблица 3)

Решение. В насыщенном растворе Ag_2S устанавливается равновесие:



Из уравнения следует, что в растворе концентрация ионов Ag^+ в 2 раза больше, чем ионов S^{2-} .

$$ПР(Ag_2S) = C_{Ag^+}^2 \cdot C_{S^{2-}} = 6,3 \cdot 10^{-50}, \text{ тогда, если } C_{Ag^+} = 2C_{S^{2-}},$$

$$\text{то } \text{PP}(\text{Ag}_2\text{S}) = (2C_{\text{S}^{2-}})^2 C_{\text{S}^{2-}} = 4C_{\text{S}^{2-}}^3.$$

Выражаем концентрацию ионов S^{2-} :

$$C_{\text{S}^{2-}} = \sqrt[3]{\frac{\text{PP}(\text{Ag}_2\text{S})}{4}}$$

$$C_{\text{S}^{2-}} = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-50}}{4}} = \sqrt[3]{15,75 \cdot 10^{-51}} = 2,507 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л, тогда}$$

$$C_{\text{Ag}^+} = 2,507 \cdot 10^{-17} \cdot 2 = 5,014 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л.}$$

Пример 2. Растворимость сульфата кальция при 25°C равна 0,68 г/л. Рассчитать величину $\text{PP}(\text{CaSO}_4)$.

Решение. Записываем уравнение равновесия, устанавливающегося в растворе CaSO_4 :



$$\text{тогда } \text{PP}(\text{CaSO}_4) = C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Из уравнения диссоциации видно, что

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{SO}_4^{2-}} = S \quad (S - \text{растворимость } \text{CaSO}_4, \text{ моль/л}).$$

Выразим растворимость соли в моль/л:

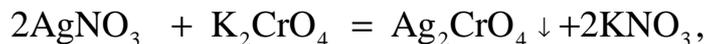
$$S(\text{CaSO}_4) = \frac{0,68}{M(\text{CaSO}_4)} = \frac{0,68}{136} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

где $M(\text{CaSO}_4)$ – молярная масса CaSO_4 , г/моль.

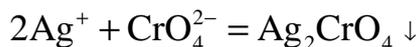
$$\text{Тогда } \text{PP}(\text{CaSO}_4) = S^2 = (5 \cdot 10^{-3})^2 = 2,5 \cdot 10^{-5}.$$

Пример 3. Будет ли выпадать осадок при смешивании равных объемов раствора нитрата серебра, молярная концентрация которого составляет 0,01 моль/л (0,01 М), и раствора хромата калия, молярная концентрация эквивалента которого 0,02 моль/л (0,02 н.). $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$ (Приложение. Таблица 3).

Решение. При сливании растворов нитрата серебра и хромата калия в осадок может выпасть труднорастворимый хромат серебра:



В ионно-молекулярной форме:



Условие образования осадка:

$$ПС = C_{Ag^+}^2 \cdot C_{CrO_4^{2-}} > ПР(Ag_2CrO_4).$$

Чтобы рассчитать ПС, надо найти концентрации ионов серебра и хромат-ионов в растворе при смешивании. Но сначала найдем молярные концентрации интересующих нас ионов в исходных растворах.

Ионы серебра в растворе появляются при электролитической диссоциации $AgNO_3$:



$$C_{Ag^+} = C_0 \cdot \alpha \cdot n; \quad \alpha = 1, n = 1, \text{ тогда } C_{Ag^+} = C_0 = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Хромат-ионы появляются в растворе при электролитической диссоциации K_2CrO_4 :



$$C_{CrO_4^{2-}} = C_0 \cdot \alpha \cdot n; \quad \alpha = 1, n = 1, \quad C_0 = \frac{1}{z} \cdot C\left(\frac{1}{z}K_2CrO_4\right),$$

$$\text{тогда } C_{CrO_4^{2-}} = \frac{0,02}{2} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

При сливании равных объемов растворов объем общего раствора увеличивается в 2 раза, т.е. концентрация каждого раствора и соответственно концентрации ионов, участвующих в образовании хромата серебра, уменьшаются в 2 раза.

При смешивании растворов

$$C_{Ag^+} = \frac{0,01}{2} = 0,005 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$C_{CrO_4^{2-}} = \frac{0,01}{2} = 0,005 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Находим произведение концентраций ионов:

$$ПС = C_{Ag^+}^2 \cdot C_{CrO_4^{2-}} = (5 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 125 \cdot 10^{-9} = 1,25 \cdot 10^{-7}.$$

Видно, что $ПС = 1,25 \cdot 10^{-7} > ПР = 1,1 \cdot 10^{-12}$, следовательно осадок Ag_2CrO_4 будет выпадать.

Контрольные задания

1. Вычислите концентрации ионов в насыщенном растворе карбоната стронция.
2. Вычислите концентрации ионов в насыщенном растворе фторида стронция.
3. Вычислите концентрации ионов в насыщенном растворе

гидроксида алюминия.

4. Растворимость иодида серебра при 25°C составляет $2,14 \cdot 10^{-7}$ г на 100 мл раствора. Вычислите произведение растворимости AgI .

5. Растворимость гидроксида сурьмы (III) составляет $3,39 \cdot 10^{-9}$ г/л. Вычислите произведение растворимости $\text{Sb}(\text{OH})_3$.

6. В 200 мл насыщенного раствора фосфата цинка содержится $1,18 \cdot 10^{-5}$ г соли. Вычислите произведение растворимости данной соли.

7. В $1 \cdot 10^{-3}$ м³ насыщенного раствора ортофосфата серебра содержится $4,68 \cdot 10^{-6}$ моль ионов PO_4^{3-} . Вычислите произведение растворимости ортофосфата серебра.

8. В $0,1$ м³ насыщенного раствора иодида свинца (II) содержится 0,0135 кг свинца в виде ионов. Вычислите произведение растворимости иодида свинца (II).

9. Произведение растворимости гидроксида марганца (II) составляет $4 \cdot 10^{-14}$. Вычислите в каком объеме насыщенного раствора содержится 0,5 г $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

10. Вычислите, в каком объеме насыщенного раствора ортофосфата алюминия содержится 100 мг соли.

11. Вычислите, сколько грамм фторида кальция содержится в 200 мл его насыщенного раствора.

12. Сколько грамм сульфида меди (II) содержится в 1 м³ его насыщенного раствора.

13. Вычислите объем воды, необходимый для растворения 1 г ортофосфата бария.

14. Вычислите объем воды, необходимый для растворения 1 г сульфата кальция.

15. Вычислите объем воды, необходимый для растворения 50 мг гидроксида железа (III).

16. Будет ли выпадать осадок при смешивании равных объемов 0,01 М раствора хлорида бария и 0,002 н. раствора хромата калия?

17. Образуется ли осадок, если к 50 мл 0,02 н. раствора нитрата серебра добавить 50 мл 0,02 н. раствора сульфата натрия.

18. Концентрация ионов F^- в растворе составляет 0,001 моль/л. При какой концентрации ионов Pb^{2+} в растворе начнется образование осадка?

19. Произойдет ли осаждение гидроксида железа (III), если к 200 мл раствора нитрата железа (III) с концентрацией $C(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 0,001$ моль/л добавить 200 мл раствора гидроксида натрия,

содержащего 40 мг NaOH?

20. Будет ли выпадать осадок при смешивании равных объемов 0,04 н. раствора нитрата свинца (II) и 0,01 М раствора хлорида кальция?

21. Образуется ли осадок, если к 50 мл раствора хлорида цинка с концентрацией $C(\text{Zn}^{2+}) = 0,003$ моль/л добавить 100 мл раствора карбоната натрия с $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,002$ моль/л?

22. Вычислить растворимость сульфида марганца (II) в чистой воде и в растворе сульфида натрия с $C(\text{Na}_2\text{S}) = 0,1$ моль/л.

9. ГИДРОЛИЗ

9.1. Гидролиз солей

Обменное взаимодействие соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита, называется гидролизом солей.

Гидролизу подвергаются растворимые соли, образованные:

- а) слабой кислотой и сильным основанием;
- б) слабым основанием и сильной кислотой;
- в) слабым основанием и слабой кислотой.

В водных растворах солей, образованных сильными основаниями и сильными кислотами, таких, как NaCl, K_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и др., происходит только распад соли на ионы, которые не образуют с ионами H^+ и OH^- воды малодиссоциированных частиц, поэтому эти соли не подвергаются гидролизу, и, следовательно, pH растворов имеет ту же величину, что и pH воды.

В гидролизе участвуют катионы слабого основания и анионы слабой кислоты, в большинстве случаев гидролиз – процесс обратимый, протекает ступенчато. Гидролиз приводит к изменению pH среды.

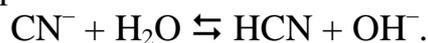
Уравнения реакций гидролиза составляют в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Примеры гидролиза солей.

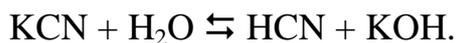
Пример 1. Рассмотрим гидролиз раствора цианида калия. Соль KCN образована сильным основанием KOH и слабой кислотой HCN. В растворе соль диссоциирует:



Гидролизу подвергается анион слабой кислоты:

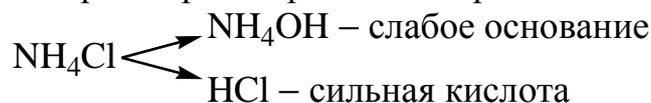


Учитывая, что в растворе присутствуют катионы калия (K^+), получаем уравнение гидролиза в молекулярной форме:



В растворе накапливаются ионы OH^- , следовательно реакция среды щелочная, $\text{pH} > 7$.

Пример 2. Гидролиз раствора соли хлорида аммония:



Гидролизу подвергается катион слабого основания:

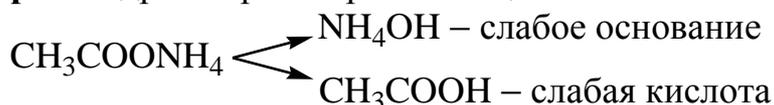


Так как в растворе присутствуют анионы Cl^- , уравнение гидролиза в молекулярной форме имеет вид:



В растворе накапливаются ионы H^+ , следовательно, реакция среды кислая, $\text{pH} < 7$.

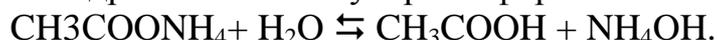
Пример 3. Гидролиз раствора соли ацетата аммония:



Гидролизу подвергаются катионы слабого основания и анионы слабой кислоты:

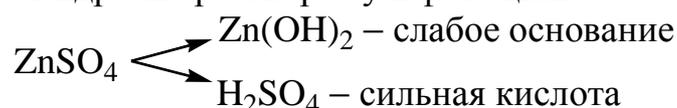


Уравнение гидролиза в молекулярной форме имеет вид:



Образуется два слабых электролита, реакция среды будет близка к нейтральной, $\text{pH} \approx 7$.

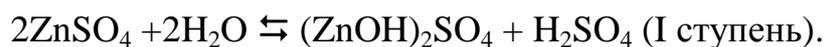
Пример 4. Гидролиз раствора сульфата цинка:



Гидролизу подвергается катион слабого основания:



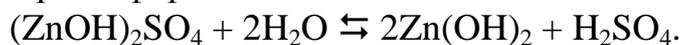
В данном случае катион многозарядный (2+), поэтому гидролиз протекает ступенчато, причем преимущественно гидролиз ZnSO_4 протекает по первой ступени, так как образуется наиболее устойчивая в водном растворе форма (ZnOH^+). Учитывая, что в растворе присутствуют анионы SO_4^{2-} , получаем уравнение гидролиза в молекулярной форме:



Вторая ступень гидролиза возможна, но она протекает незначительно, так как образуется более диссоциированная форма $\text{Zn}(\text{OH})_2$:

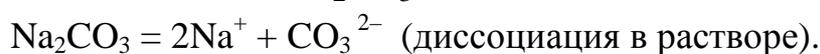
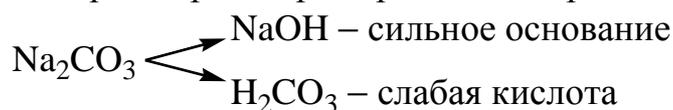


В молекулярной форме:

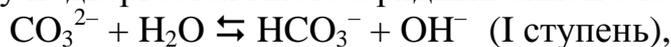


В растворе ZnSO_4 накапливаются ионы H^+ , следовательно, реакция среды кислая, $\text{pH} < 7$.

Пример 5. Гидролиз раствора карбоната натрия:



Гидролизу подвергается многозарядный анион слабой кислоты:

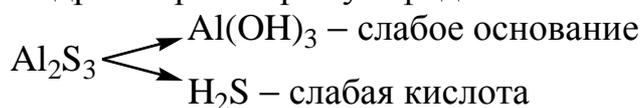


в молекулярной форме:

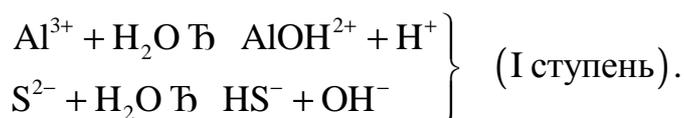


Вторая ступень протекает незначительно, поэтому можем ограничиться рассмотрением первой ступени гидролиза. В растворе Na_2CO_3 накапливаются ионы OH^- , следовательно, реакция среды щелочная, $\text{pH} > 7$.

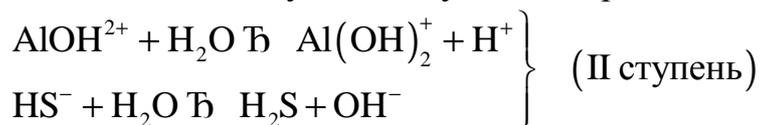
Пример 6. Гидролиз раствора сульфида алюминия:



Гидролизу подвергаются катионы слабого основания и анионы слабой кислоты:



Образующиеся ионы H^+ и OH^- нейтрализуют друг друга, исчезновение этих ионов из сферы реакции в виде малодиссоциированной воды смещает оба равновесия вправо, что приводит к активизации следующей ступени гидролиза:

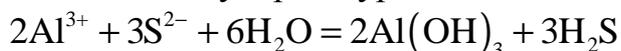


Из сказанного выше следует, что будет протекать и третья

степень гидролиза:



Суммарное ионно-молекулярное уравнение имеет вид:



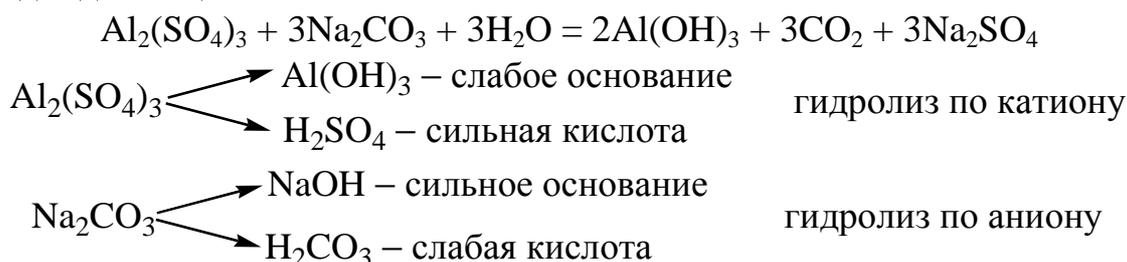
или в молекулярном виде:



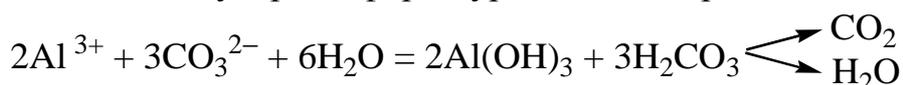
Сульфид алюминия в растворе полностью и необратимо гидролизуется с образованием нерастворимого гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$ и слабой кислоты H_2S .

9.2. Совместный гидролиз двух солей

При сливании водных растворов двух солей, имеющих разную природу, т.е. одна образована слабой кислотой и сильным основанием, а другая – слабым основанием и сильной кислотой, происходит совместный гидролиз этих солей. У одной соли гидролиз идет по аниону, у другой – по катиону. Образующиеся ионы OH^- и H^+ нейтрализуют друг друга, и равновесие каждой из ступеней гидролиза смещается вправо, т.е. гидролиз усиливается и в некоторых случаях идет до конца.



В ионно-молекулярной форме уравнение гидролиза имеет вид:



Продуктами совместного гидролиза солей могут быть нерастворимые основания (или NH_4OH), слабые кислоты и соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами.

9.3. Количественные характеристики гидролиза

Количественными характеристиками процессов гидролиза являются степень гидролиза (h) и константа гидролиза ($K_{\text{Г}}$).

Степень гидролиза – отношение количества прогидролизованной соли к общему количеству соли в растворе

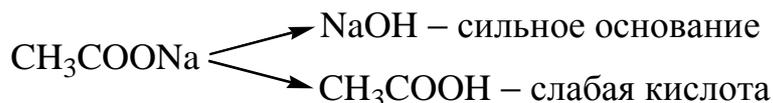
$$h = \frac{C_{гидр}}{C_0}$$

Константа гидролиза – константа равновесия процесса гидролиза.

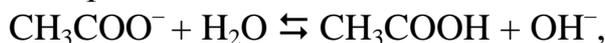
Выражение константы гидролиза в общем виде можно записать через ионное произведение воды и константу диссоциации образующегося слабого электролита:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K(\text{слабого электролита})}$$

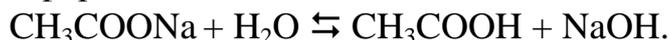
Рассмотрим гидролиз соли CH_3COONa :



Гидролизу подвергается анион слабой кислоты:

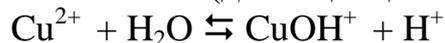
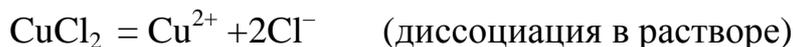
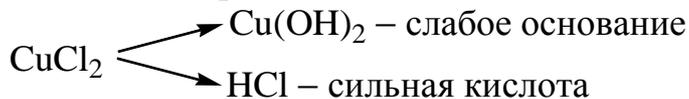


в молекулярной форме:



$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Гидролиз соли CuCl_2 протекает по схеме:

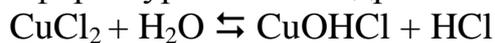


Гидролиз этой соли протекает преимущественно по I ступени и образующимся слабым электролитом является катион CuOH^+ .

Выражение константы гидролиза имеет вид:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K(\text{CuOH}^+)} = \frac{K_w}{K_2(\text{Cu}(\text{OH})_2)}$$

В молекулярной форме уравнение гидролиза имеет вид:



Константу гидролиза соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, можно записать следующим образом:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K(\text{слабой кислоты}) \cdot K(\text{слабого основания})}$$

Степень гидролиза с константой гидролиза связана выражением:

$$K_{\Gamma} = \frac{C_0 \cdot h^2}{1 - h}$$

Для случая, когда степень гидролиза мала ($h \ll 1$), получаем

$$K_{\Gamma} = C_0 \cdot h^2 \text{ или } h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0}}$$

Важной характеристикой процессов гидролиза является рН среды. Растворы средних солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями, имеют щелочную реакцию среды ($\text{pH} > 7$), растворы средних солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, – кислую ($\text{pH} < 7$). Если соль образована слабой кислотой и слабым основанием, характер среды определяется электролитом, у которого константа диссоциации больше.

В некоторых случаях необходимо рассчитать рН раствора. Концентрацию ионов, накапливающихся в растворе (H^+ или OH^-) можно рассчитать по формуле:

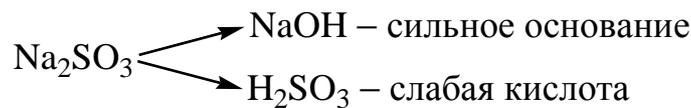
$$C_{\text{иона}} = C_0 \cdot h,$$

если $h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0}}$, тогда $C_{\text{иона}} = C_0 \cdot \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0}}$ или $C_{\text{иона}} = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot C_0}$.

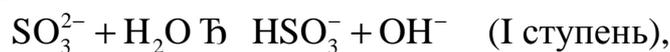
Зная C_{H^+} или C_{OH^-} , можно рассчитать рН раствора.

Пример 1. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза и рН 0,2 М раствора Na_2SO_3 .

Решение. Рассмотрим гидролиз раствора Na_2SO_3 .



Гидролизу подвергается анион слабой кислоты:



в молекулярной форме:



Константу гидролиза рассчитываем, используя формулу:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K(\text{HSO}_3^-)} = \frac{K_w}{K_2(\text{H}_2\text{SO}_3)},$$

где K_w – величина постоянная, равная 10^{-14} ; K слабых электролитов – табличные значения (Приложение. Таблица 2). Тогда

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,61 \cdot 10^{-7}.$$

Так как константа гидролиза невелика ($< 10^{-5}$), для расчета степени гидролиза воспользуемся формулой:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0}}; \quad h = \sqrt{\frac{1,61 \cdot 10^{-7}}{0,2}} = 8,98 \cdot 10^{-4}.$$

Для определения рН раствора нужно определить равновесную концентрацию ионов OH^- в растворе, образующихся в результате гидролиза Na_2SO_3 :

$$C_{\text{OH}^-} = C_0 \cdot h \text{ или } C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot C_0}$$

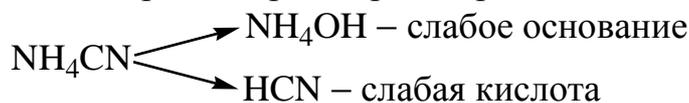
$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt{1,61 \cdot 10^{-7} \cdot 0,2} = 1,79 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л, тогда}$$

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg(1,79 \cdot 10^{-4}) = -\lg(1,79) - \lg(10^{-4}) = -0,25 + 4 = 3,75$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,75 = 10,25$$

Пример 2. Вычислить константу гидролиза цианида аммония.

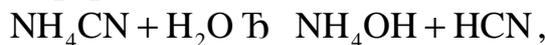
Решение. Рассмотрим гидролиз раствора NH_4CN .



Гидролизу подвергается катион слабого основания и анион слабой кислоты. Цианид аммония гидролизует практически полностью:



в молекулярной форме:



$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot K(\text{HCN})} = \frac{10^{-14}}{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 6,2 \cdot 10^{-10}} = 0,9.$$

9.4. Факторы, влияющие на глубину протекания гидролиза

Глубина протекания гидролиза определяется константой

гидролиза K_{Γ} и степенью гидролиза h и зависит от следующих факторов:

1) *природа соли* – чем слабее электролит, образующий соль (чем меньше K кислоты или основания), тем сильнее идет гидролиз соли. Этот вывод следует из выражения константы гидролиза

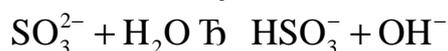
$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K(\text{слабого электролита})};$$

2) *температура* – повышение температуры способствует усилению гидролиза, так как, во-первых, гидролиз – процесс эндотермический, и, во-вторых, усиливается диссоциация воды;

3) *концентрация соли* – при разбавлении раствора, т.е. уменьшении концентрации соли в растворе, степень гидролиза увеличивается, это следует из выражения: $h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0}}$;

4) *введение в раствор ионов H^+ или OH^-* – введение ионов, одноименных тем, которые присутствуют в растворе, приводит к смещению равновесия, в соответствии с принципом Ле Шателье, влево, т.е. к подавлению гидролиза. Если в раствор вводить ионы, противоположные образующимся, то гидролиз усилится, так как из сферы реакции выводятся продукты гидролиза за счет образования слабого электролита (H_2O).

Рассмотрим влияние указанных факторов на глубину протекания гидролиза раствора соли сульфита натрия. Гидролиз Na_2SO_3 идет по аниону и преимущественно по I ступени:



или в молекулярной форме:



Чтобы усилить гидролиз этой соли следует:

а) повысить температуру;

б) разбавить раствор;

в) подкислить раствор, т.е. ввести катионы водорода H^+ , противоположные ионам OH^- , которые накапливаются при гидролизе раствора Na_2SO_3 .

Чтобы подавить гидролиз Na_2SO_3 следует:

а) охладить раствор;

б) увеличить концентрацию соли в растворе;

в) подщелочить раствор, т.е. ввести ионы OH^- , одноименные образующимся при гидролизе.

Контрольные задания

1. Какие из перечисленных солей подвергаются гидролизу в водных растворах: фторид натрия, сульфат магния, нитрат бария, карбонат алюминия, сульфит калия, хлорид железа (III). Запишите для этих солей уравнения гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной формах, укажите реакцию среды.

2. Какие из перечисленных солей подвергаются гидролизу в водных растворах: фосфат натрия, хлорид меди (II), нитрит натрия, сульфат калия, ацетат магния, сульфат алюминия. Запишите для этих солей уравнения гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной формах, укажите реакцию среды.

3. Какие из перечисленных солей подвергаются гидролизу в водных растворах: нитрат железа (III), перхлорат калия, сульфит натрия, сульфид алюминия, сульфат цинка, хлорит натрия. Запишите для этих солей уравнения гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной формах, укажите реакцию среды.

4. Какие из перечисленных солей подвергаются гидролизу в водных растворах: хлорид стронция, гипохлорит натрия, нитрат алюминия, сульфит хрома (III), силикат калия, сульфат никеля (II). Запишите для этих солей уравнения гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной формах, укажите реакцию среды.

5. Запишите в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнения процессов, происходящих при сливании водных растворов хлорида алюминия и сульфида калия, сульфата меди (II) и ацетата натрия.

6. Запишите в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнения процессов, происходящих при сливании водных растворов хлорида олова (II) и сульфита калия, ортофосфата натрия и сульфата аммония.

7. Запишите в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнения процессов, происходящих при сливании водных растворов нитрата железа (III) и карбоната калия, сульфата алюминия и сульфида натрия.

8. Запишите в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнения процессов, происходящих при сливании водных растворов

сульфата хрома (III) и сульфида калия, иодида кобальта (II) и фторида натрия.

9. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,2 М раствора гипохлорита натрия.

10. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,5 н. раствора хлорида цинка.

11. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,1 М раствора ортофосфата натрия.

12. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза 0,1 М раствора гидрофосфата натрия.

13. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза 0,1 М раствора дигидрофосфата натрия.

14. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,75 н. раствора сульфата железа (III).

15. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,06 М раствора силиката натрия.

16. В каком из растворов солей – BeCl_2 или MgCl_2 – одинаковой концентрации при одинаковых условиях гидролиз будет протекать глубже? Ответ обосновать, не прибегая к расчетам.

17. В каком из растворов солей одинаковой концентрации Na_2S , Na_2SO_3 , Na_2SO_4 pH будет больше?

18. В какую сторону сместится равновесие процесса гидролиза солей: нитрата бериллия, сульфида калия, сульфата железа (II) при добавлении к раствору щелочи?

19. В какую сторону сместится равновесие процесса гидролиза солей: селенида натрия, иодида цинка, карбоната калия при добавлении к раствору сильной кислоты?

20. В какую сторону сместится равновесие процесса гидролиза сульфата алюминия при разбавлении раствора, охлаждении раствора, при добавлении к раствору серной кислоты.

10. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Окислительно-восстановительные реакции, протекающие за счет подведенной извне электрической энергии или же, служащие источником ее получения, называются электрохимическими и изучаются самостоятельной наукой электрохимией. Электрохимия занимается исследованием закономерностей, связанных со взаимным превращением химической и электрической

форм энергии.

10.1. Электродные потенциалы. Гальванические элементы. Направление протекания ОВР

Для проведения электрохимической реакции необходима некоторая система – электрохимическая цепь. Существенные элементы такой системы:

1) два электрода, состоящие из электропроводящих материалов (металла, графита и т.п.), контактирующих с ионными проводниками (электролитами). Они осуществляют обмен электронами с участниками реакции;

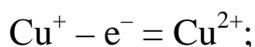
2) металлический проводник (проводник I рода), соединяющий электроды и обеспечивающий прохождение электрического тока между ними. Он представляет собой внешнюю цепь;

3) раствор электролита, его расплав или твердый электролит (проводники II рода). Эта часть системы есть внутренняя цепь.

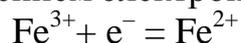
Чтобы составить ясное представление об электрохимических реакциях, рассмотрим химическую реакцию, например,



Чтобы осуществить реакцию электрохимическим путем, система должна содержать два отделения, между которыми имеется ионопроницаемая мембрана. В одно отделение нужно налить раствор CuCl , а в другое – FeCl_3 , а затем погрузить в растворы по пластине инертного электрода, например платины, и замкнуть их металлическим проводником. После замыкания потечет электрический ток, причем электроны будут двигаться от пластины, погруженной в раствор CuCl , к пластине, погруженной в раствор FeCl_3 . Ионы Cu^+ будут отдавать электроны платиновой пластине, превращаясь в ионы Cu^{2+} , а ионы Fe^{3+} будут забирать электроны с платиновой пластины, превращаясь в Fe^{2+} . В итоге химическая реакция разделяется на две полуреакции. Одна из них, сопровождающаяся отщеплением электронов, является реакцией окисления:



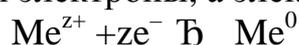
другая, связанная с поглощением электронов, – восстановления:



Электрод, на котором происходит окисление, является анодом, а тот, на котором происходит восстановление, – катодом. В сумме двух процессов, происходящих на аноде и катоде, реализуется

рассмотренная химическая реакция.

На границе раздела электроно- и ионопроводящих фаз, составляющих электрод, возникает разность потенциалов вследствие перехода заряженных частиц из одной фазы в другую. Эта разность потенциалов представляет собой так называемый электродный потенциал. Например, в случае электродов, состоящих из металла и раствора его соли (Cu^{2+}/Cu), через межфазную границу переходят ионы металла и электроны, а электродная реакция



является потенциалопределяющей.

Если реакция равновесна, т. е. протекает с одинаковой скоростью в прямом и обратном направлениях, то на электроде реализуется равновесный потенциал.

Разность равновесных потенциалов двух электродов, из которых составлен гальванический элемент, представляет собой его электродвижущую силу ЭДС. Гальванический элемент можно записать в виде



Для этой системы ЭДС (ΔE) есть разность потенциалов соответствующих электродов

$$\Delta E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}.$$

В общем виде ΔE гальванического элемента равна разности равновесных потенциалов катода и анода

$$\Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}.$$

Электродвижущая сила гальванического элемента, в котором реакция протекает самопроизвольно, есть величина положительная $E_{\text{к}} > E_{\text{а}}$, т. е. электрод, на котором совершается процесс восстановления, имеет большее значение потенциала, чем электрод, на котором идет процесс окисления. Данное условие строго выполняется для приведенной выше реакции. Следовательно, каждая электрохимическая реакция, потенциал которой отрицательнее, будет идти в направлении отдачи электрона (окисления), в то время как сопряженная с ней вторая электрохимическая реакция, потенциал которой положительнее, пойдет в направлении присоединения электрона (восстановления). Эти положения позволяют оценить принципиальную возможность электрохимических превращений.

Измерить или рассчитать скачок потенциала на отдельно взятой

границе раздела двух различных фаз принципиально невозможно, в связи с чем под электродным потенциалом понимается ЭДС гальванического элемента, составленного из двух электродов, потенциал одного из которых подлежит определению, а потенциал другого условно принимается за нуль.

Таким электродом служит нормальный (стандартный) водородный электрод Pt, $H_2/2H^+$, у которого активность ионов водорода и давление газообразного водорода равны единице при $T=298\text{ K}$: $E_{2H^+/H_2}^0 = 0\text{ В}$.

Стандартным или нормальным потенциалом называется потенциал растворения металла, погруженного в раствор собственного иона с концентрацией, равной единице (моль/л), измеренный по сравнению с нормальным водородным электродом, потенциал которого условно принимаем равным нулю.

По величине равновесных потенциалов различные электроды в стандартных условиях (активность потенциалопределяющих ионов равна единице) можно расположить в электрохимический ряд (электрохимический ряд напряжений металлов):

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd,
Co, Ni, Sn, Pb, **H**, Sb, Bi, Cu, Ag, Hg, Pd, Pt, Au

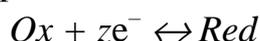
Ряд напряжений характеризует следующие химические свойства металлов:

– чем отрицательнее значение стандартного электродного потенциала (чем левее расположен металл в ряду напряжений), тем сильнее его восстановительная способность и тем слабее окислительная способность его иона в растворе;

– каждый металл способен вытеснять из растворов солей те металлы, у которых электродный потенциал больше (которые стоят в ряду напряжений правее его);

– только металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода (H), способны вытеснять его из растворов кислот (например, Zn, Fe, Pb, но не Cu, Hg, Ag).

Если концентрация ионов не равна 1, а температура не равна 298 K, то для расчета электродного потенциала для процесса

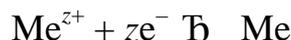


необходимо использовать **уравнение Нернста**:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}},$$

где: $E_{Ox/Red}$ - равновесный потенциал электрода в растворе, В; $E_{Ox/Red}^0$ - стандартный потенциал электрода в растворе, В; R – универсальная газовая постоянная, $8,31 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; T – температура, К; z – число электронов, участвующих в электродном процессе; F – постоянная Фарадея, $96\,486 \text{ Кл/моль}$; C_{Ox} - концентрация окисленной формы в растворе, моль/л; C_{Red} - концентрация восстановленной формы в растворе, моль/л.

Для процесса



уравнение Нернста примет вид:

$$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 + \frac{8,31 \cdot 298}{z \cdot 96\,486} \cdot 2,3 \cdot \lg C_{\text{Me}^{z+}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg C_{\text{Me}^{z+}}$$

В общем случае изменение энергии в химической реакции, а также возможность ее протекания в том или ином направлении определяется изменением энергии Гиббса:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K = -zF\Delta E^0$$

Из уравнения можно найти константу равновесия:

$$\ln K = \frac{zF\Delta E^0}{RT}$$

или

$$\lg K = 2,3 \cdot \frac{zF\Delta E^0}{RT} = 2,3 \cdot \frac{z \cdot 96\,486 \cdot \Delta E^0}{8,31 \cdot 298} = \frac{z \cdot \Delta E^0}{0,059} \Rightarrow K = 10^{\frac{z \cdot \Delta E^0}{0,059}}$$

Пример 1. Найти ЭДС элемента, образованного цинковым электродом, опущенным в 0,1 М раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, и свинцовым электродом, опущенным в 2 М раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Написать уравнения электродных процессов, составить схему элемента. Рассчитать энергию Гиббса и константу равновесия при 298 К.

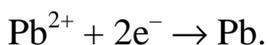
Решение. Вычисляем потенциал цинкового электрода:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 \approx -0,79 \text{ В}$$

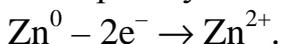
Вычисляем потенциал свинцового электрода:

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 + \frac{0,059}{2} \lg 2 = -0,117 \text{ В}$$

Поскольку $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$, то на свинцовом электроде будет протекать процесс восстановления, т.е. он будет катодом:



На цинковом электроде будет протекать процесс окисления, т.е. этот электрод будет анодом:



Находим ЭДС элемента:

$$\Delta E = -0,117 - (-0,79) = 0,673 \text{ В}.$$

Схема рассматриваемого гальванического элемента имеет следующий вид:



Рассчитаем энергию Гиббса:

$$\Delta G^0 = -zF\Delta E^0 = -2 \cdot 96\,486 \cdot 0,673 = -129\,870 \text{ Дж} = -129,87 \text{ кДж}.$$

Рассчитаем константу равновесия. Выразим ее из уравнения $-RT\ln K = -zF\Delta E^0$:

$$K = 10^{\frac{z \cdot \Delta E^0}{0,059}} = 10^{\frac{2 \cdot 0,673}{0,059}} = 5,97 \cdot 10^{22}.$$

Как видно из расчетов, константа равновесия имеет чрезвычайно высокое значение, следовательно, равновесие данной реакции полностью смещено в сторону растворения цинка и восстановления свинца.

Пример 2. Потенциал водородного электрода равен $-0,41 \text{ В}$. Вычислить концентрацию ионов водорода в растворе и его pH.

Решение. Запишем уравнение Нернста для водородного электрода:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \cdot \lg C_{\text{H}^+} = -0,059 \cdot \text{pH}.$$

Зная потенциал электрода можно вычислить концентрацию ионов водорода:

$$C_{\text{H}^+} = 10^{\frac{E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}}{0,059}} = 10^{\frac{-0,41}{0,059}} = 1,12 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Найдем pH раствора:

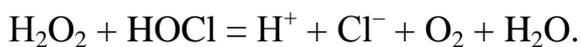
$$\text{pH} = \frac{E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}}{-0,059} = \frac{-0,41}{-0,059} = 6,95 \text{ или } \text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg(1,12 \cdot 10^{-7}) = 6,95$$

Пример 3. Определите термодинамическую возможность протекания и укажите, в каком направлении может самопроизвольно протекать следующий процесс при стандартных условиях.

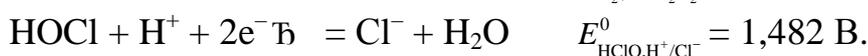


Рассчитайте константу равновесия при 298 К .

Решение. Запишем реакцию в ионно-молекулярной форме:



В реакции принимают участие две электрохимические системы:



В приведенном уравнении реакции окислителем является HOCl, а восстановителем - H₂O₂. Находим значение стандартной ЭДС рассматриваемой ОВР:

$$\Delta E^0 = E_{\text{Ox}}^0 - E_{\text{Red}}^0 = E_{\text{HOCl}, \text{H}^+ / \text{Cl}^-}^0 - E_{\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}_2}^0 = 1,482 - 0,695 = 0,787 \text{ В}.$$

Поскольку $\Delta E^0 > 0$, то протекание данного процесса термодинамически возможно при стандартных условиях. Процесс будет протекать в прямом направлении.

Рассчитаем константу равновесия. Выразим ее из уравнения $-RT \ln K = -zF \Delta E^0$:

$$K = \exp\left(\frac{zF \Delta E^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \cdot 96486 \cdot 0,787}{8,31 \cdot 298}\right) = 4,3 \cdot 10^{26}.$$

Как видно из расчетов, константа равновесия имеет чрезвычайно высокое значение, следовательно, равновесие данной реакции полностью смещено в сторону продуктов реакции.

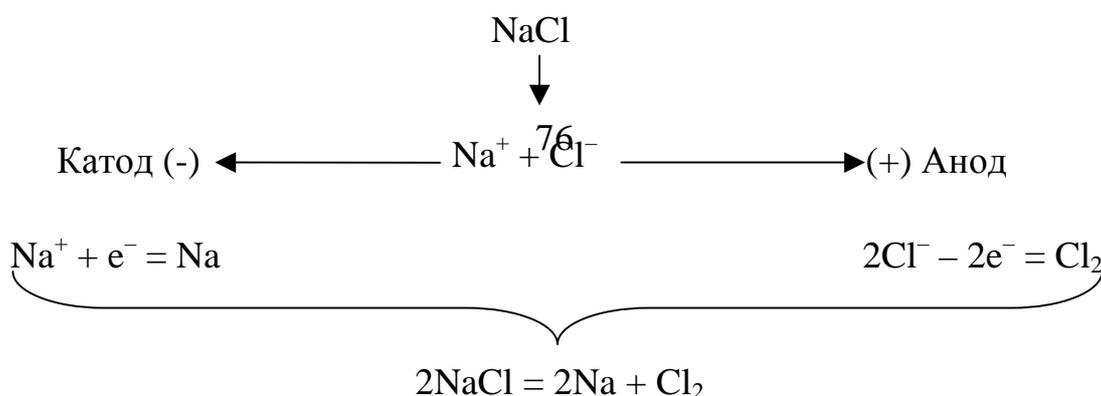
10.2. Электролиз

Электролизом называется совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих при прохождении постоянного электрического тока через систему из двух электродов, опущенных в раствор или расплав электролита.

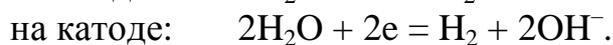
При электролизе энергия электрического тока превращается в химическую, т.е. может наблюдаться процесс, обратный по характеру процессам в гальванических элементах. Как и в гальванических элементах на **аноде** происходит процесс окисления. А на **катоде** – процесс восстановления.

Характер протекания электродных процессов при электролизе зависит от многих факторов, в частности: состава и природы электролита, материала электрода, режимов электролиза (температуры, плотности тока, напряжения на электродах).

Электролиз расплавов электролитов. Схему процесса электролиза расплава NaCl можно представить следующим образом:

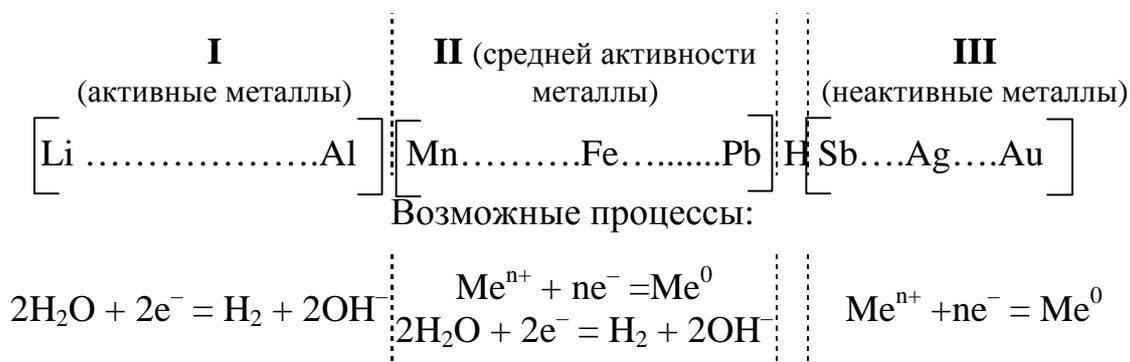


Электролиз растворов электролитов. Электролиз растворов электролитов более сложен ввиду возможного участия в электродных процессах молекул воды:



Если на электродах возможно протекание 2-х и более процессов, то наиболее вероятен тот, осуществление которого требует меньшей энергии. Таким образом, на катоде будет протекать процесс восстановления с большим электродным потенциалом, а на аноде – процесс окисления с меньшим потенциалом. Рассмотрим общие случаи протекания электродных реакций.

Катодный процесс. В зависимости от положения катиона в электрохимическом ряду напряжений металлов катодный процесс восстановления можно представить следующей схемой:



Анодный процесс. Характер анодного процесса окисления определяется материалом анода. Различают *активные* и *инертные* аноды. Схему процесса окисления можно представить следующим образом.

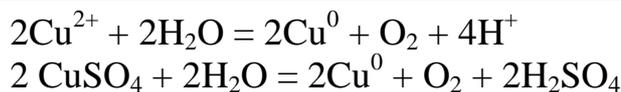
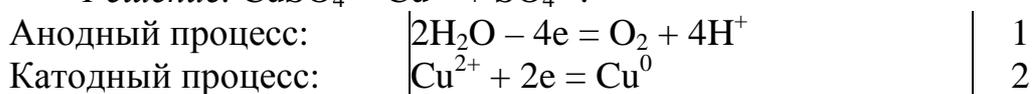
<p>АКТИВНЫЕ (растворимые)</p>	<p>ИНЕРТНЫЕ (нерастворимые)</p>
-----------------------------------	-------------------------------------

Химически растворяются. Все металлы кроме Pt $Me^0 - ne^- = Me^{n+}$	Химически не изменяются. Служат для передачи электронов. <i>Графит, Pt</i>
--	--

1. Анион безкислородный (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-) и $E^0 \leq 1,5$ В Например: $S^{2-} - 2e^- = S$ $2I^- - 2e^- = I_2$ $2Br^- - 2e^- = Br_2$	2. Анион кислородсодержащий (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и др.), а также F^- $2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$ В щелочных растворах: $4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O$
--	---

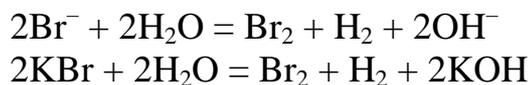
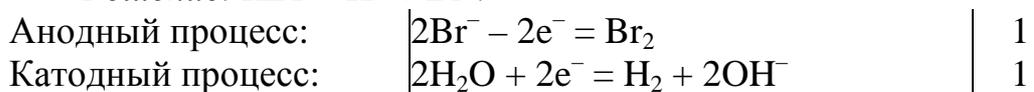
Пример 1. Составить уравнения процессов, протекающих при электролизе раствора $CuSO_4$ с инертными электродами.

Решение. $CuSO_4 = Cu^{2+} + SO_4^{2-}$.



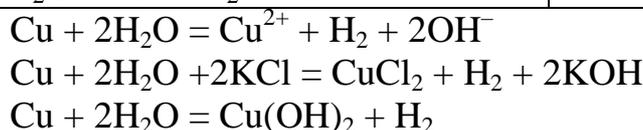
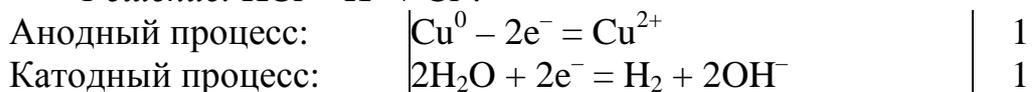
Пример 2. Составить уравнения процессов, протекающих при электролизе раствора KBr с инертными электродами.

Решение. $KBr = K^+ + Br^-$.



Пример 3. Составить уравнения процессов, протекающих при электролизе раствора KCl с медными электродами.

Решение. $KCl = K^+ + Cl^-$.



Электролиз протекает только при достижении определенной разности потенциалов, называемой потенциалом разложения.

Потенциал разложения ($E_{разл}$) – минимально необходимая разность потенциалов, при которой начинается электролиз данного

соединения. Определяется по формуле:

$$E_{\text{разл}} = E_a - E_k + \eta_a + \eta_k$$

где $E_{\text{разл}}$ – потенциал разложения, В; E_a и E_k – потенциалы анодного и катодного процессов, В; η_a и η_k – анодное и катодное перенапряжения, В.

Потенциалы анода и катода рассчитываются по уравнению Нерста. В том случае, если $C = 1$ моль/л, то $E_a = E_a^0$, а $E_k = E_k^0$.

Перенапряжение – превышение потенциала разряда ионов по сравнению с потенциалом при равновесных условиях. Перенапряжение зависит от условий электролиза, материала электродов, присутствия посторонних веществ.

Пример 4. Рассчитать потенциал разложения 1 н. раствора ZnSO_4 на электродах из гладкой платины.

Решение. $\text{ZnSO}_4 = \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$.

Анодный процесс:	$2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2^0 + 4\text{H}^+$	$E_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23\text{В}$
Катодные процессы:	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2^0 + 2\text{OH}^-$	$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0\text{В}$
	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}^0$	$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}$

Если на электроде возможно протекание двух процессов, то необходимо рассчитать потенциал разложения для каждого из процессов и выбрать наименьший.

Найдем молярную концентрацию ионов Zn^{2+} :

$$C_{\text{Zn}^{2+}} = C(\text{ZnSO}_4) = \frac{1}{z} \cdot C\left(\frac{1}{z}\text{ZnSO}_4\right) = \frac{1}{2} \cdot 1 = 0,5 \text{ моль/л.}$$

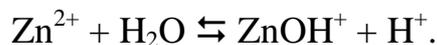
$$E'_k = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg(0,5) \approx -0,77 \text{ В.}$$

$$E''_k = E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg C_{\text{H}^+} = -0,059 \text{ рН В}$$

$$E_a = E_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 + 0,059 \lg C_{\text{H}^+} = 1,23 - 0,059 \text{ рН В.}$$

Чтобы рассчитать E''_k и E_a необходимо знать рН.

ZnSO_4 – соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой. Подвергается гидролизу по катиону, реакция среды будет кислой:



Рассчитаем

$$C_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot C} = \sqrt{\frac{K_w}{K(\text{ZnOH}^+)}} C = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,5 \cdot 10^{-9}}} \cdot 0,5 = 5,78 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$\text{Таким образом, } E''_k = 0,059 \lg(5,78 \cdot 10^{-3}) = -0,132 \text{ В}$$

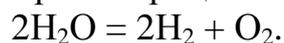
$$E_a = 1,23 + 0,059 \lg(5,78 \cdot 10^{-3}) = 1,1 \text{ В.}$$

Перенапряжение кислорода и водорода на гладкой платине равны соответственно 0,5 и 0,3 В. Перенапряжение цинка равно 0.

$$E'_{\text{разл}} = E_a - E'_k + \eta_a + \eta_k = 1,1 - (-0,77) + 0,5 + 0 = 2,37 \text{ В.}$$

$$E''_{\text{разл}} = E_a - E''_k = 1,1 - (-0,132) + 0,5 + 0,3 = 2,032 \text{ В.}$$

Теоретически $E_{\text{разл}}$ должно быть равно $E'_{\text{разл}}$, однако в этом случае не наблюдается необратимого изменения состава соли, поскольку суммарный процесс будет иметь вид:



Таким образом, $E_{\text{разл}} = E'_{\text{разл}} = 2,37 \text{ В}$. А суммарное уравнение электролиза:



Количественные соотношения при электролизе были установлены Фарадеем в 1827 и изложены в виде следующих законов.

1-й закон Фарадея. *Массы веществ, выделяющихся на электродах при электролизе, прямо пропорциональны количеству пропущенного электричества:*

$$m = qQ = qI\tau,$$

где q - электрохимический эквивалент, г/Кл; Q - количество электричества, Кл; I - сила тока, А; τ - время электролиза, с.

2-й закон Фарадея. *В последовательно включенных электролизерах ($\tau = \text{const}$, $I = \text{const}$) массы выделившихся на электродах веществ прямо пропорциональны их молярным массам эквивалентов.*

Объединяя оба закона Фарадея, получим следующее уравнение:

$$m = \frac{M}{zF} I\tau,$$

где M - молярная масса, г/моль; z - число электронов, участвующих в электродном процессе; F - постоянная Фарадея, равная 96 486 Кл/моль; I - сила тока, А; τ - время электролиза, с.

Пример 6. Сколько грамм меди выделится на катоде при пропускании через раствор сернокислой меди CuSO_4 тока силой 5 А в течение 10 мин?

Решение. Определим количество протекшего через раствор электричества: $Q = I \cdot t = 5 \text{ А} \cdot 600 \text{ с} = 3000 \text{ Кл}$.

Молярная масса эквивалента меди равняется $63,54 : 2 = 31,77 \text{ г/моль-экв}$. Следовательно, 96 486 Кл выделяют 31,77 г меди.

Искомое количество меди:

$$m = (31,77 \cdot 3000) / 96\,486 \approx 0,99 \text{ г}$$

Пример 7. Сколько времени нужно пропускать через раствор кислоты ток силой 10 А, чтобы получить 5,6 л водорода (при н.у.)?

Решение. В формуле $m = \frac{M}{zF} I\tau$ заменим массу на объем, а

молярную массу на молярный объем: $V = \frac{V_m}{zF} I\tau$ и выразим τ :

$$V = \frac{V_m}{zF} I\tau = \frac{VzF}{V_m I} = \frac{5,6 \cdot 2 \cdot 96\,486}{22,4 \cdot 10} = 4824 \text{ с.}$$

Контрольные задания.

1. В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи следующего гальванического элемента: $\text{Mg}|\text{Mg}^{2+}||\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$, если растворы электролитов одномолярные? Какой металл будет растворяться?

2. В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи следующего гальванического элемента: $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$, если концентрация ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} соответственно равны 1 моль/л и 0,1 моль/л? Какой металл будет растворяться?

3. В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи следующего гальванического элемента: $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}||\text{Ag}^+|\text{Ag}$, если концентрация ионов Cu^{2+} и Ag^+ соответственно равны 1,5 моль/л и 0,5 моль/л? Какой металл будет растворяться?

4. Гальванический элемент состоит из серебряного электрода, погруженного в 1 н. раствор AgNO_3 , и стандартного водородного электрода. Напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции, происходящей при работе элемента. Чему равна его ЭДС?

5. ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартного водородного электрода и свинцового электрода, погруженного в 1 М раствор соли свинца, равна 126 мВ. При замыкании элемента электроны во внешней цепи перемещаются от свинцового к водородному электроду. Чему равен потенциал свинцового электрода? Составить схему элемента. Какие процессы протекают на его электродах?

6. Рассчитайте электродные потенциалы никеля в растворе его соли при концентрациях иона Ni^{2+} 0,2; 0,02 и 0,002 моль/л.

7. Вычислите потенциал водородного электрода, погруженного:

а) в чистую воду; б) в раствор с $\text{pH} = 5,5$; в) в раствор с $\text{pH} = 13,7$.

8. Потенциал водородного электрода в растворе равен -59 мВ. Вычислите концентрацию ионов H^+ в этом растворе и pH .

9. Вычислите потенциал свинцового электрода в насыщенном растворе PbBr_2 , если $C_{\text{Br}^-} = 1$ моль/л, а ПР (PbBr_2) = $9,1 \cdot 10^{-6}$.

10. Вычислите потенциал серебряного электрода в насыщенном растворе AgCl . ПР (AgCl) = $1,8 \cdot 10^{-10}$.

11. ЭДС элемента, состоящего из медного и серебряного электродов, погруженных в 1 М растворы солей этих металлов, равна 0,44 В. Изменится ли ЭДС, если взять 0,001 н. растворы? Ответ обосновать.

12. Гальванический элемент составлен из стандартного цинкового электрода и хромового электрода, погруженного в раствор, содержащий ионы Cr^{3+} . При какой концентрации ионов Cr^{3+} ЭДС этого элемента будет равна нулю?

13. ЭДС гальванического элемента, составленного из двух водородных электродов, равна 500 мВ. Чему равен pH раствора, в который погружен анод, если катод погружен в раствор с $\text{pH} = 4$?

14. Укажите, в каком направлении могут самопроизвольно протекать следующие реакции:



15. Укажите, в каком направлении могут самопроизвольно протекать следующие реакции:



16. Какие из приведенных ниже реакций могут протекать самопроизвольно?



17. Какие из приведенных ниже реакций могут протекать самопроизвольно?



18. Можно ли в водном растворе восстановить соль железа (III) до соли железа (II): а) бромидом калия; б) иодидом калия?

19. Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов,

вычислите константы равновесия следующих реакций:



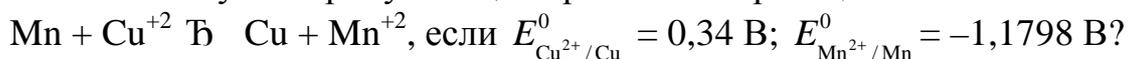
20. Вычислите константы равновесия реакций, протекающих: а) в кадмиево-цинковом гальваническом элементе; б) в медно-свинцовом гальваническом элементе.

21. Можно ли восстановить олово (IV) в олово (II) с помощью следующих реакций:



Ответ обосновать расчетом констант равновесия реакций.

22. В какую сторону смещено равновесие реакции



23. Составить уравнения процессов, протекающих при электролизе расплавов NaOH и NiCl₂ с платиновыми электродами.

24. Какие процессы протекают на платиновых электродах при электролизе водного раствора хлорида стронция?

25. Составить схему электролиза водного раствора CuCl₂ с платиновыми электродами.

26. Составить схему электролиза водного раствора Pb(NO₃)₂ с никелевым электродом.

27. Написать уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора Pb(NO₃)₂ с угольными электродами.

28. Написать уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора хлорида магния с угольными электродами.

29. Написать уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора Ca(NO₃)₂ с угольными электродами.

30. Написать уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе расплава хлорида калия с угольными электродами.

31. Составить схемы электролиза водного раствора хлорида цинка, если: а) анод цинковый; б) анод угольный.

32. Составить схемы электролиза водного раствора сульфата меди, если: а) анод медный; б) анод угольный.

33. Составить схему процессов, происходящих на платиновых электродах при электролизе водного раствора нитрата серебра.

34. Рассчитайте потенциал разложения 1 М раствора CuSO₄ при 298 К на электродах из гладкой платины.

35. Рассчитайте потенциал разложения 1 М раствора AgNO₃ при

298 К на электродах из гладкой платины.

36. Найдите потенциал разложения 1 М раствора NaCl на гладких платиновых электродах при 298 К.

37. Определите потенциал разложения 1 М раствора K_2SO_4 при 298 К на электродах из гладкой платины.

38. Рассчитайте потенциал разложения 1 М раствора бромида цезия при 298 К на электродах из гладкой платины.

39. Рассчитайте потенциал разложения 1 М раствора KI при 298 К на платиновых электродах.

40. Рассчитайте потенциал разложения 1 М раствора $BaCl_2$ при 298 К на электродах из гладкой платины.

41. Рассчитайте потенциал разложения 1 М раствора $AuCl_3$ при 298 К на электродах из гладкой платины.

42. Ток силой 2,5 А, проходя через раствор электролита, за 30 мин выделяет из раствора 2,77 г металла. Найти эквивалентную массу металла.

43. Ток силой 6 А пропускали через водный раствор серной кислоты в течение 1,5 ч. Вычислить массу разложившейся воды и объем выделившихся кислорода и водорода (условия нормальные).

44. Найти объем водорода (н.у.), который выделится при пропускании тока силой 3 А в течение 1 ч через водный раствор H_2SO_4 .

45. Какое количество электричества потребуется для выделения из раствора: а) 2 г водорода; б) 2 г кислорода?

46. При прохождении через раствор соли трехвалентного металла тока силой 1,5 А в течение 30 мин на катоде выделилось 1,071 г металла. Вычислить атомную массу металла.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Термодинамические величины некоторых веществ

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К
[Ag]	0	42,6	(C ₂ H ₂)	226,75	200,8
{Br ₂ }	0	152,3	(C ₂ H ₄)	52,28	219,4
(Br ₂)	30,92	245,35	(CH ₃ OH)	-201,2	239,7
[C] _{графит}	0	5,74	(CO)	-110,52	197,4
[C] _{алмаз}	1,897	2,38	(CO ₂)	-393,51	213,6
(Cl ₂)	0	223,0	[FeO]	-263,68	58,79
[Cu]	0	33,172	[Fe ₂ O ₃]	-821,22	89,96
(F ₂)	0	202,9	[Fe ₃ O ₄]	-1117,71	151,46
[Fe]	0	27,15	(HBr)	-35,98	198,40
(H ₂)	0	130,6	(HCl)	-92,30	186,70
{Hg}	0	76,1	(HF)	-268,61	173,51
(I ₂)	62,24	260,58	(HI)	25,94	206,30
[I ₂]	0	116,73	{HNO ₃ }	-174,1	155,6
(N ₂)	0	191,5	[HgO]	-90,37	73,22
(O ₂)	0	205,03	(H ₂ O)	-241,81	188,74
(O ₃)	142,7	238,9	{H ₂ O}	-285,84	69,96
[S] _{ромб}	0	31,82	[H ₂ O]	-291,85	39,33
[S] _{монокл}	0,30	32,55	{H ₂ O ₂ }	-187,8	109,6
[AgCl]	-127,0	96,3	(H ₂ S)	-20,64	205,82
[AgBr]	-100,4	107,1	[MgCO ₃]	-1096,21	65,69
[AgNO ₃]	-124,47	141,01	[MgO]	-601,24	26,94
[BaCO ₃]	-1202	112,1	[Mg(OH) ₂]	-924,66	63,14
[BaO]	-556,6	70,3	(NH ₃)	-46,19	192,50
[Ba(OH) ₂]	-946,1	103,8	[NH ₄ Cl]	-315,39	94,56
[BeCO ₃]	-982	67,29	(NO)	90,37	210,62
[BeO]	(-598,7)	14,10	(NO ₂)	33,89	240,45
[CaCO ₃]	-1206	92,9	(N ₂ O)	82,10	219,89
[CaO]	-635,1	39,7	(N ₂ O ₄)	9,37	304,3
[Ca(OH) ₂]	-986,2	(83,4)	(SO ₂)	-297,03	248,28
(Cl ₂ O)	75,7	266,3	(SO ₃)	-395,2	256,23
(ClO ₂)	104,6	251,3	[ZnCO ₃]	-810,7	82,4
(CH ₄)	-74,85	186,19	[ZnO]	-348,50	43,66

Таблица 2

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Электролит		K	Электролит		K
NH ₄ OH		$1,79 \cdot 10^{-5}$	H ₂ CO ₃	K_1	$4,5 \cdot 10^{-7}$
Zn(OH) ₂	K_2	$1,5 \cdot 10^{-9}$		K_2	$4,8 \cdot 10^{-11}$
Al(OH) ₃	K_3	$1,4 \cdot 10^{-9}$	H ₂ SO ₃	K_1	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Fe(OH) ₃	K_3	$1,8 \cdot 10^{-11}$		K_2	$6,2 \cdot 10^{-8}$
Fe(OH) ₂	K_2	$1,3 \cdot 10^{-4}$	H ₂ S	K_1	$1,0 \cdot 10^{-7}$
HClO		$3,0 \cdot 10^{-8}$		K_2	$2,5 \cdot 10^{-13}$
HCOOH		$1,8 \cdot 10^{-4}$	H ₂ SiO ₃	K_1	$2,2 \cdot 10^{-10}$
CH ₃ COOH		$1,7 \cdot 10^{-5}$		K_2	$1,6 \cdot 10^{-12}$
HCN		$6,2 \cdot 10^{-10}$	H ₃ PO ₄	K_1	$7,1 \cdot 10^{-3}$
HNO ₂		$5,1 \cdot 10^{-4}$		K_2	$6,2 \cdot 10^{-8}$
HF		$6,2 \cdot 10^{-1}$		K_3	$5,0 \cdot 10^{-13}$

Таблица 3

Произведения растворимости малорастворимых электролитов

Электролит	ПР	Электролит	ПР
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Fe(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-40}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-13}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Mg(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Mn(OH) ₂	$4 \cdot 10^{-14}$
Al(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-34}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
AlPO ₄	$5,75 \cdot 10^{-19}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	PbF ₂	$2,7 \cdot 10^{-8}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6 \cdot 10^{-39}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	SrF ₂	$2,5 \cdot 10^{-9}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	ZnCO ₃	$1,45 \cdot 10^{-11}$

Таблица 4

Перенапряжение выделения водорода и кислорода

Электрод	$\eta(\text{H}_2)$, В	$\eta(\text{O}_2)$, В
Ag	0,3	0,4
Au	0,06	0,5
Cd	0,6	0,4
Cu	0,5	-
Fe	0,1	0,3
Ni	0,3	0,05
Pt (черненная)	0,03	0,3
Pt (гладкая)	0,3	0,5
Zn	0,7	-

Таблица 5

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы E^0 в водных растворах при 25⁰С

Элемент	Электродный процесс	E^0 , В
Алюминий	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}^0$	-1,662
Бром	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,066
Бериллий	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Be}^0$	-1,847
Висмут	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi}^0$	0,21
Водород	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ (pH=0.0)	0,00
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (pH=14)	-0,8277
Железо	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^0$	-0,447
	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^0$	-0,037
	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,358
Иод	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,5355
	$\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,195
Кадмий	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}^0$	-0,403
Калий	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}^0$	-2,92
Кальций	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}^0$	-2,87
Кислород	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ (pH=0)	1,229
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ (pH=14)	0,401

Элемент	Электродный процесс	E^0 , В
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0,695
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,776
Кобальт	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co^0$	-0,28
Магний	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg^0$	-2,36
Марганец	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn^0$	-1,185
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,507
	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 \downarrow + 4OH^-$	0,595
Медь	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu^0$	0,3419
	$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	0,153
	$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu^0$	0,521
Натрий	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na^0$	-2,71
Никель	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni^0$	-0,25
Олово	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^0$	-0,1375
	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0,151
Свинец	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^0$	-0,1262
Сера	$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S$	0,142
	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01
Серебро	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag^0$	0,7996
Хлор	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,35827
	$HOCl + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$	1,482
Фосфор	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$	-0,276
Хром	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr^0$	-0,74
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,232
	$CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons 4OH^- + CrO_2^-$	-0,13
Цинк	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn^0$	-0,7618

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1992.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1995 (2003).
3. Новікаў Г.І., Жарскі І.М. Асновы агульнай хіміі. Мн.: Выш. шк., 1995.
4. Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, 1988.
5. Общая химия в формулах, определениях, схемах / Под ред. В.Ф. Тикавого. – Мн. Университетское, 1987.
6. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. СПб.: Химия, 1994.
7. Кемпбел Дж. Современная общая химия. Т. 1–3. М.: Мир, 1975.
8. Коровин Н.В. Общая химия: Учеб. для техн. направ. и спец. вузов. М.: Высш. шк., 2003.
9. Угай Я.А.. Общая и неорганическая химия: Учеб. для вузов. М.: Высш. шк., 2004.
10. Зайцев О.С. Общая химия. Состояние вещества и химические реакции: Учеб. пособие для вузов. М.: Химия, 1990.
11. Дробашева Т.И. Общая химия: Учеб. Ростов н/Д.: Феникс, 2004.
12. Зубович И.А. Неорганическая химия. Учеб. для технол. спец. вузов. М.: Высш. шк., 1989.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
1. Молярная масса эквивалента. Закон эквивалентов	4
Контрольные задания	7
2. Основные классы неорганических соединений.....	9
2.1. Оксиды	9
2.2. Гидроксиды	11
2.3. Кислоты	12
2.4. Соли.....	13
Контрольные задания	18
3. Окислительно-восстановительные реакции.....	20
3.1. Степень окисления.....	20
3.2. Типы химических реакций	21
3.3. Важнейшие окислители	22
3.4. Составление уравнений ОВР.....	24
Контрольные задания	29
4. Термохимия. Энергия Гиббса.....	31
Контрольные задания	35
5. Химическое равновесие. Смещение равновесия	37
Контрольные задания	43
6. Способы выражения состава растворов	45
Контрольные задания	50
7. Равновесие в растворах кислот и оснований	51
Контрольные задания	55
8. Произведение растворимости. Образование осадков	56
Контрольные задания	59
9. Гидролиз.....	61
9.1. Гидролиз солей.....	61
9.2. Совместный гидролиз двух солей.....	64
9.3. Количественные характеристики гидролиза	64
9.4. Факторы, влияющие на глубину протекания гидролиза	67
Контрольные задания	69
10. Электрохимия.....	70
10.1. Электродные потенциалы. Гальванические элементы. Направление протекания ОВР	71
10.2. Электролиз	76
Контрольные задания	81
Приложение	85
Рекомендуемая литература	89

Учебное издание

Жарский Иван Михайлович
Белоусова Валентина Викторовна
Комшилова Ольга Николаевна
Черник Александр Александрович
Матыс Владимир Генрихович

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Сборник контрольных заданий

Редактор Ю.В. Кравцова

Подписано в печать 4.05.05. Формат 60x84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 5,2. Уч.-изд. л. 5,4.
Тираж 400 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220050. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.04.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220050. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.04.