

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования  
«Полоцкий государственный университет»

П. А. Галушков

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ

Учебно-методический комплекс  
для студентов специальности 1-48 01 03  
«Химическая технология природных энергоносителей  
и углеродных материалов»

В трех частях

Часть 2

Новополоцк  
ПГУ  
2010

УДК 546(075.8)  
ББК 24.1я73  
Г15

Рекомендовано к изданию методической комиссией  
технологического факультета  
в качестве учебно-методического комплекса  
(протокол № 9 от 13 мая 2010 г.)

**РЕЦЕНЗЕНТЫ:**

канд. хим. наук, доц., директор центра подготовки, переподготовки  
и повышения квалификации Витебского филиала УО Федерации профсоюзов  
Беларуси «Минский институт трудовых и социальных отношений» С. И. КУЛИЕВ;  
канд. хим. наук, доц., зав. каф. химии УО «ПГУ» Е. В. МОЛОТОК

**Галушков, П. А.**

Г15 Теоретические основы химии : учеб.-метод. комплекс для студентов  
специальности 1-48 01 03 «Химическая технология природных энерго-  
носителей и углеродных материалов». В 3 ч. Ч. 2 / П. А. Галушков . –  
Новополоцк : ПГУ , 2010. – 204 с.

ISBN 978-985-531-151-6.

Представлен материал, предусмотренный типовой программой по дисциплине  
«Теоретические основы химии» для химико-технологических специальностей. Вклю-  
чены методические материалы для подготовки к практическим занятиям, задания для  
самостоятельной работы, образцы тестов, список литературы.

Предназначен для студентов химико-технологических специальностей вузов.  
Может быть полезен научным работникам, аспирантам, специалистам предприятий.

**УДК 546(075.8)**  
**ББК 24.1я73**

**ISBN 978-985-531-151-6 (Ч. 2)**  
**ISBN 978-985-531-033-5**

© Галушков П. А., 2010  
© УО «Полоцкий государственный университет», 2010

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие принципы решения задач в химии .....	4
2. Расчеты на основании стехиометрических и газовых законов .....	9
2.1. Расчеты, основанные на законе постоянства состава .....	9
2.2. Расчеты, основанные на законе сохранения массы вещества .....	12
2.3. Расчеты на основании газовых законов и уравнении Менделеева – Клапейрона .....	18
2.4. Расчеты, основанные на законе эквивалентов .....	29
Задания для самостоятельной работы .....	36
3. Расчет концентраций веществ .....	39
3.1. Способы выражения концентрации веществ в растворах .....	39
3.2. Вывод формул для пересчета концентрации .....	42
3.3. Алгоритмы решения задач, связанных с концентрациями веществ в растворах .....	46
Задания для самостоятельной работы .....	55
4. Строение молекул и химическая связь .....	58
Задания для самостоятельной работы .....	69
5. Простейшие термодинамические расчеты (в стандартном состоянии) .....	70
5.1. Расчеты по термохимическим уравнениям .....	70
5.2. Определение возможности самопроизвольного протекания химической реакции .....	77
Задания для самостоятельной работы .....	82
6. Простейшие расчеты химических равновесий .....	86
6.1. Расчет константы равновесия .....	86
6.2. Расчет равновесных концентраций и равновесного выхода продукта .....	90
6.3. Смещение химического равновесия .....	94
Задания для самостоятельной работы .....	98
7. Растворимость веществ. Физико-химические свойства разбавленных растворов .....	100
7.1. Расчеты, связанные с растворимостью веществ .....	100
7.2. Расчеты физико-химических свойств разбавленных растворов неэлектролитов .....	104
7.3. Расчеты физико-химических свойств разбавленных растворов электролитов .....	108
Задания для самостоятельной работы .....	113
8. Расчеты ионных равновесий в растворах .....	116
8.1. Расчет ионных равновесий в гетерогенных системах .....	118
8.2. Протолитические равновесия .....	131
8.3. Равновесия в растворах, содержащих комплексные соединения .....	141
8.4. Гидролиз солей .....	145
Задания для самостоятельной работы .....	156
9. Окислительно-восстановительные процессы .....	159
9.1. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций .....	159
9.2. Расчеты по уравнениям окислительно-восстановительных реакций .....	169
9.3. Расчет электродных потенциалов и напряжения (э.д.с.) гальванических элементов .....	174
9.4. Определение направления протекания окислительно-восстановительных реакций .....	179
9.5. Расчеты, связанные с процессами электролиза и коррозии металлов .....	185
Задания для самостоятельной работы .....	189
Образцы тестовых заданий .....	193
Литература для самостоятельной работы .....	201

## 1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ В ХИМИИ

В химическом образовании решение задач занимает важное место, так как это один из приемов обучения, обеспечивающих более глубокое и полное усвоение учебного материала по химии и вырабатывающих умение самостоятельного применения приобретенных знаний.

Студент, избравший химическую специальность, должен в совершенстве овладеть необходимыми приемами умственной деятельности, развивать творческое мышление. Важным компонентом этого процесса является умение решать химические задачи, так как оно всегда связано с более сложной мыслительной деятельностью. Творческий потенциал будущего специалиста формируется в процессе изучения общеобразовательных и специальных дисциплин по схеме:



Так как дисциплина «Теоретические основы химии» изучается на первом курсе и предшествует неорганической, аналитической, органической и физической химии, она необходима прежде всего для определенного упорядочения сведений, полученных при изучении школьной программы, и создания необходимой теоретической и практической базы для изучения последующих химических дисциплин. Эта база создается в процессе освоения теоретического материала, решения задач и выполнения лабораторных работ.

Использование химических задач в процессе изучения теоретических основ химии эффективно лишь в том случае, если при их решении внимание обращается не только на вычисление, но и на химическую сущность задачи. Вещества и их превращения должны рассматриваться как с качественной, так и с количественной стороны. Поэтому в структуре решения задачи необходимо выделять две части: химическую и математическую. Химическая часть решения должна включать исследование и анализ задачи с целью построения возможных алгоритмов ее решения на основании выявленных причинно-следственных связей. Это под силу только тому студенту, который владеет необходимыми теоретическими знаниями, полученными на лекции и в процессе работы с учебной литературой, а также определенными практическими навыками, приобретенными в школе и на практических занятиях в вузе. Математическая часть включает выбор математических приемов, необходимых для решения задачи: арифметические расчеты, получение и решение системы алгебраических уравнений, логарифмирование, решение квадратных уравнений, дифференцирование, интегрирование, правильная работа с приближенными цифрами и т.д.

Можно рекомендовать следующий алгоритм действий в процессе решения задачи:

1. Внимательно прочитать текст задачи, постараться понять ее смысл и выяснить, какие теоретические знания и практические навыки необходимы для ее решения.

2. Выполнить химическую часть решения задачи: записать условие задачи, используя обозначения, предусмотренные системой СИ; произвести запись вспомогательных данных; записать при необходимости химические формулы веществ, уравнения химических реакций и условия их проведения, электрохимические процессы и т.д.; установить необходимость применения тех или иных законов и закономерностей; записать необходимые формулы, определяющие взаимосвязь параметров и их функциональную зависимость; провести анализ задачи и наметить возможные алгоритмы ее решения.

3. Выбрать наиболее рациональный путь решения.

4. Произвести необходимые расчеты, правильно используя единицы измерения и приемы работы с приближенными числами.

5. Записать ответ задачи.

6. Произвести оценку достоверности полученного результата на основании анализа его физического и химического смысла.

Как показывает практика, студенты испытывают затруднения при решении задачи из-за неумения анализировать предложенную задачу. Как научиться анализировать задачу?

Рассуждения можно построить двумя способами:

1) от содержания задачи к вопросу, т.е. от известных величин или фактов к неизвестным (синтетический метод анализа);

2) от искомой величины к известным (аналитический метод).

При синтетическом пути анализа устанавливается, что дано в условии задачи, какие величины это позволяет определить, что требуется найти в конечном результате, достаточна ли информация для определения неизвестной величины, какие дополнительные данные требуются и как их найти.

В случае использования аналитического метода обращается внимание на неизвестную величину, как ее определяют, т.е. какое теоретическое положение или закон нужно при этом использовать. Выяснив эти вопросы, выделяют прямые и косвенные связи искомой величины с известными величинами, данными в условии задачи.

При решении задач необходимо учитывать, что численные данные, используемые в расчетных химических задачах, получены с помощью приборов различной степени точности, химической посуды определенного класса, поэтому как бы тщательно не производились измерения, результат всегда отличается от истинного значения. Например, использование теххимических весов позволяет определять массу с точностью  $\pm 0,01$  г, а при использовании аналитических весов точность возрастает до  $\pm 0,0001$  г. При измерении объемов мензуркой точность составляет  $\pm 1$  мл, а бюретка позволяет увеличить точность до  $\pm 0,01$  мл. Поэтому в числе, выражающем значение величины, сохраняют столько десятичных знаков, чтобы последний знак показал точность, с которой произведены измерения. Так, при взвешивании на теххимических весах пишут два десятичных знака, а при взвешивании на аналитических – четыре десятичных знака. Если при практическом измерении получается меньше десятичных знаков, недостающие дополняют нулями.

При вычислениях нет необходимости сохранять многозначные числа в результате. Точность вычислений зависит от точности, с которой измерены величины. Поэтому бессмысленно при вычислениях добиваться большей точности, чем точность измерений. Полученное число должно быть округлено с сохранением определенного количества значащих цифр. Округляя, мы отбрасываем значащие цифры, начиная с крайней правой. *Значащими цифрами любого числа называют все цифры 1, 2, 3, 4...9, вхо-*

дющие в это число, а также нуль, если он стоит в середине числа или справа. Нули, расположенные перед цифрами, отличными от нуля, – незначащие. Например, раствор содержит вещества 0,0605 г/л; 60,5 мг/л; 60500 мкг/л. Нули впереди шестерки – незначащие; нуль между шестеркой и пятеркой – значащий; после пятерки нули незначащие, так как они поставлены взамен неизвестных цифр.

Чтобы отличить в приближенном числе значащие нули от незначащих, целесообразно записывать все нули в виде  $10^n$  ( $n$  – число нулей), а значащие нули – обычной цифрой. Например, масса предмета на технических весах равна 1,00 г или  $1,00 \cdot 10^3$  мг, или  $1,00 \cdot 10^6$  мкг. Два нуля после запятой – значащие в трех приведенных числах.

При вычислении следует пользоваться следующими правилами действий с приближенными числами:

1. Округление с поправкой предусматривает отбрасывание последней цифры, если она  $\leq 4$  и увеличение на одну единицу предпоследней цифры, если последняя цифра  $> 5$ . При округлении чисел с последней цифрой 5 выгоднее применять правило четной цифры: отбрасывание единственной цифры 5, если предпоследняя цифра четная и увеличение ее на единицу, если она нечетная. Например, округление чисел 115,5 и 116,5 дает цифру 116.

2. Приближенное число надо писать так, чтобы все значащие цифры, кроме последней, были верны и лишь последняя была сомнительной.

3. При сложении и вычитании приближенных чисел в результатах необходимо сохранять столько значащих цифр десятичных знаков, сколько содержится в приближенном числе с наименьшим их числом.

4. При умножении и делении в результатах следует сохранять столько значащих цифр, сколько их содержит приближенная величина с наименьшим числом значащих цифр.

5. При возведении в степень (извлечении корня) в результатах следует сохранять столько значащих цифр, сколько их имеет возводимое в степень (подкоренное) приближенное число.

6. При вычислениях промежуточный результат следует брать на одну цифру больше, чем рекомендуют правила. В конечном результате эта цифра округляется.

Если в условии задачи для некоторых величин не отражена точность их измерения, т.е. не указано необходимое количество десятичных знаков, то недостающие знаки дополняют нулями. Например, указана масса металла 2 г и объем газа 1,6 дм<sup>3</sup>. Использование приведенных величин в та-

ком виде приведет к искусственному занижению числа значащих цифр при расчетах. Поэтому необходимо исправить допущенную автором задачи оплошность на основании простого правила: чем меньше величина, тем с большей точностью она должна быть измерена. В приведенном примере для взвешивания 2 г металла в худшем случае можно использовать теххимические весы (точность  $\pm 0,01$  г), а в лучшем – аналитические (точность  $\pm 0,0001$  г). Значит масса металла будет равна 2,00 г или 2,0000 г. Объем 1,6 дм<sup>3</sup> необходимо измерить с точностью  $\pm 0,01$  дм<sup>3</sup> или  $\pm 0,001$  дм<sup>3</sup>, и тогда его значение должно быть представлено цифрами 1,60 дм<sup>3</sup> или 1,600 дм<sup>3</sup>.

Если считать, что при решении учебных задач на первом курсе относительная погрешность любой измеряемой величины не должна превышать 0,5 %, то легко определить точность ее измерения по формуле  $\frac{0,5 \cdot A}{100} = |\pm \varepsilon|$ , где  $A$  – измеряемая величина,  $\varepsilon$  – точность ее измерения.

В качестве примера установим правильность записи значащих цифр для используемых в расчетах величин: 1)  $V_n = 22,4$  дм<sup>3</sup>; 2)  $M(H_2) = 2$  г/моль; 3)  $M(H_2SO_4) = 98$  г/моль; 4)  $m(Me) = 0,1$  г; 5)  $m(Me) = 5$  г; 6)  $V = 1,6$  дм<sup>3</sup>. Рассчитаем  $\varepsilon$  и правильно запишем количество значащих цифр в числах:

$$1) \varepsilon_1 = \frac{0,5 \cdot 22,4}{100} \approx |\pm 0,1|, \text{ значит } V_n = 22,4 \text{ дм}^3$$

$$2) \varepsilon_2 = \frac{0,5 \cdot 2}{100} \approx |\pm 0,01|, \text{ значит } M(H_2) = 2,00 \text{ г/моль}$$

$$3) \varepsilon_3 = \frac{0,5 \cdot 98}{100} \approx |\pm 0,5|, \text{ значит } M(H_2SO_4) = 98,0 \text{ г/моль}$$

$$4) \varepsilon_4 = \frac{0,5 \cdot 0,1}{100} \approx |\pm 0,0005|, \text{ значит } m(Me) = 0,1000 \text{ г}$$

$$5) \varepsilon_5 = \frac{0,5 \cdot 5}{100} \approx |\pm 0,025|, \text{ значит } m(Me) = 5,00 \text{ г}$$

$$6) \varepsilon_6 = \frac{0,5 \cdot 1,6}{100} \approx |\pm 0,01|, \text{ значит } V = 1,60 \text{ дм}^3$$

*Примечание.* Для более точных расчетов молярные массы веществ необходимо определять с использованием более точных значений атомных масс (из периодической системы Д.И. Менделеева).

## 2. РАСЧЕТЫ НА ОСНОВАНИИ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ И ГАЗОВЫХ ЗАКОНОВ

Количественные соотношения элементов в химическом соединении и веществ при химических реакциях изучает стехиометрия. Все стехиометрические вычисления производятся на основании стехиометрических законов.

### 2.1. Расчеты, основанные на законе постоянства состава

Согласно закону постоянства состава химическое соединение с молекулярной структурой имеет постоянный качественный и количественный состав независимо от способа его получения. Качественный состав означает, какие элементы образуют данное соединение, а количественный – отношение, в котором находятся количества этих элементов. Количественный состав обычно выражают отношением масс элементов или их количества вещества в соединении. Например, количественный состав бихромата калия ( $K_2Cr_2O_7$ ) выражается соотношениями:

1) масс –

$$m_K : m_{Cr} : m_O = (2 \cdot 39,0) : (2 \cdot 52,0) : (7 \cdot 16,0) = \\ = 78,0 : 104,0 : 112,0 = 39,0 : 52,0 : 56,0$$

2) количества вещества –

$$n_K : n_{Cr} : n_O = 2 : 2 : 7.$$

Количественный состав может быть выражен также в массовых долях. Применительно к рассмотренному примеру

$$\omega(K) = \frac{2 \cdot 39,0}{78,0 + 104,0 + 112,0} = \frac{78,0}{294,0} = 0,265 (26,5 \%)$$

$$\omega(Cr) = \frac{104,0}{294,0} = 0,354 (35,4 \%)$$

$$\omega(O) = \frac{112,0}{294,0} = 0,381 (38,1 \%)$$

Определение количественного состава может быть проведено по экспериментальным данным. В этом случае берут некоторое количество исследуемого вещества и определенными реакциями получают из него новые вещества. По массе и составу этих веществ определяют соотношения масс или количеств веществ химических элементов, входящих в исследуе-

мое вещество. Например, при сжигании некоторого количества углеводорода было получено 0,924 г  $CO_2$  и 0,504 г  $H_2O$ . Необходимо вычислить количественный состав углеводорода. Решение этой задачи может быть представлено на основании синтетического метода анализа следующим алгоритмом:

1) необходимо определить количество вещества  $CO_2$  и  $H_2O$

$$n(CO_2) = \frac{m(CO_2)}{M(CO_2)} = \frac{0,924}{44,0} = 0,0210 \text{ моль}$$

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{0,504}{18,0} = 0,0280 \text{ моль};$$

2) из формул  $CO_2$  и  $H_2O$  следует, что количества вещества химических элементов равны

$$n(C) = n(CO_2) = 0,0210 \text{ моль};$$

$$n(H) = 2 \cdot n(H_2O) = 2 \cdot 0,0280 = 0,0560 \text{ моль};$$

3) соотношение количеств веществ химических элементов в исследуемом веществе равно

$$n(C):n(H) = 0,0210:0,0560 = 21:56 = 3:8;$$

4) необходимо определить массы химических элементов в навеске исследуемого соединения

$$m(C) = n(C) \cdot M(C) = 0,0210 \cdot 12,0 = 0,252 \text{ г}$$

$$m(H) = n(H) \cdot M(H) = 0,0560 \cdot 1,00 = 0,0560 \text{ г};$$

5) соотношение масс углерода и водорода в соединении равно

$$m(C):m(H) = 0,252:0,0560;$$

6) массовые доли углерода и водорода в соединении равны

$$\omega(C) = \frac{0,252}{0,252 + 0,0560} = \frac{0,252}{0,308} = 0,818(81,8 \%)$$

$$\omega(H) = \frac{0,0560}{0,308} = 0,182(18,2 \%).$$

Важное практическое значение имеет умение выводить химические формулы соединений на основании количественного состава. Различают простейшие и молекулярные формулы (истинные формулы). Простейшие формулы выводят только по химическому составу. Они показывают лишь соотношение атомов элементов, входящих в состав соединения. Молекулярные формулы показывают действительное число атомов в молекуле. Для их вычисления необходимо знать, кроме состава, молярную массу вещества.

Рассмотрим решение следующей задачи с использованием синтетического и аналитического методов анализа: при сжигании некоторого соединения азота с водородом получено 0,270 г  $H_2O$  и 168 мл азота (при н.у.). Определите молекулярную (истинную) формулу этого вещества, если его молярная масса равна 32,0 г/моль.

Синтетический метод анализа задачи приводит к следующему алгоритму ее решения:

- 1) по известным величинам – массе воды и объему азота – необходимо рассчитать количество вещества воды  $n(H_2O)$  и азота  $n(N_2)$ :

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{0,270}{18,0} = 0,0150 \text{ моль}$$

$$n(N_2) = \frac{V(N_2)}{22,4} = \frac{0,168}{22,4} = 0,00750 \text{ моль};$$

- 2) из формул воды и азота следует, что количества вещества атомарного водорода и атомарного азота, входившие в состав исходного соединения, равны:

$$n(H) = 2n(H_2O) = 2 \cdot 0,0150 = 0,0300 \text{ моль}$$

$$n(N) = 2n(N_2) = 2 \cdot 0,00750 = 0,0150 \text{ моль};$$

- 3) соотношение количеств веществ  $n(H)$  и  $n(N)$  в исходном соединении равно:

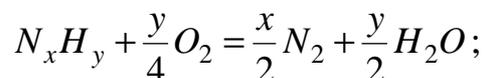
$$n(H) : n(N) = 0,0300 : 0,0150 = 2 : 1,$$

значит простейшая формула вещества  $NH_2$ ;

- 4) так как молярная масса условной (простейшей) частицы  $NH_2$  в 2 раза меньше истинной молярной массы вещества  $\left(\frac{32,0}{16,0}\right) = 2$ , то молекулярная формула этого вещества –  $(NH_2)_2$  или  $N_2H_4$  (гидразин).

Для построения алгоритма решения этой задачи на основе аналитического метода анализа необходимо формулу вещества записать в виде  $N_xH_y$ . Тогда получаем следующий алгоритм:

- 1) необходимо записать уравнение реакции горения вещества  $N_xH_y$ :



2) на основании уравнения реакции получаем соотношение

$$\frac{0,270x}{18,0} = \frac{0,168y}{22,4},$$

из которого следует, что

$$x = 0,500y;$$

3) из формулы  $N_xH_y$  следует, что молярная масса вещества равна  $14,0x + 1,01y$  и тогда

$$14,0x + 1,01y = 32,0,$$

т. к.  $M(N_xH_y) = 32,0$  г/моль;

4) решая систему уравнений

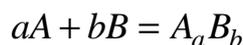
$$\begin{aligned}x &= 0,500y \\ 14,0x &= 32,0 - 1,01y,\end{aligned}$$

получаем  $x = 2$  и  $y = 4$ ;

5) молекулярная формула вещества –  $N_2H_4$  (гидразин).

## 2.2. Расчеты, основанные на законе сохранения массы вещества

В соответствии с законом сохранения массы вещества общая масса реагентов равна общей массе продуктов реакции. Из этого закона вытекает важное следствие: количество атомов каждого химического элемента остается постоянным в ходе реакции. Это позволяет химические превращения записывать в виде уравнений реакции. Коэффициенты в уравнении химической реакции называются стехиометрическими коэффициентами. Они подбираются таким образом, чтобы выполнялось следствие из закона сохранения массы вещества. Между массами реагирующих веществ, их молярными массами, стехиометрическими коэффициентами и количествами веществ существует определенная функциональная зависимость. Например, для реакции веществ  $A$  и  $B$



Можно записать следующие соотношения:

1) массовое отношение веществ  $A$  и  $B$

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{aM(A)}{bM(B)}; \quad (2.1)$$

2) стехиометрическое отношение

$$\frac{a}{b} = \frac{n(A)}{n(B)}; \quad (2.2)$$

3) сохранение массы

$$m(A) + m(B) = m(A_a B_b), \quad (2.3)$$

где  $m(A)$  – масса вещества  $A$ ;

$m(B)$  – масса вещества  $B$ ;

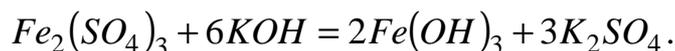
$M(A)$  – молярная масса вещества  $A$ ;

$M(B)$  – молярная масса вещества  $B$ ;

$a$  и  $b$  – стехиометрические коэффициенты.

Эти соотношения лежат в основе стехиометрических расчетов по уравнениям химических реакций.

Определим отношение масс  $KOH$  и  $Fe(OH)_3$  в реакции, протекающей по уравнению



Массовое отношение веществ  $KOH$  и  $Fe(OH)_3$  равно

$$\frac{m(KOH)}{m(Fe(OH)_3)} = \frac{6M(KOH)}{2M(Fe(OH)_3)} = \frac{6 \cdot 56}{2 \cdot 107} = \frac{168}{107}$$

Из уравнения реакции следует, что стехиометрическое отношение для  $KOH$  и  $Fe(OH)_3$  равно

$$\frac{n(KOH)}{n(Fe(OH)_3)} = \frac{6}{2} = \frac{3}{1}.$$

В химической практике часто возникает необходимость вычисления содержания составных частей в двухкомпонентной смеси по результатам реакции, в которой оба компонента одностипно реагируют. В этом случае для вычислений требуется знать общую массу обоих компонентов и количество получаемого в результате реакции вещества. Вычисления могут быть проведены тремя методами: алгебраическим, арифметическим и по правилу смешения.

В качестве примера рассмотрим решение задачи алгебраическим методом и по правилу смешения.

Пусть к раствору, содержащему 0,325 г смеси солей  $NaCl$  и  $KCl$ , прибавили избыток раствора  $AgNO_3$ . Выпал осадок  $AgCl$ , масса которого 0,717 г. Необходимо определить массовые доли  $NaCl$  и  $KCl$  в исходной смеси солей.

Алгоритм решения данной задачи алгебраическим методом имеет следующий вид:

1) запишем уравнения химических реакций:



2) по уравнениям реакций определяем, сколько  $AgCl$  получается из 1,000 г каждого компонента:

$$m'(AgCl) = 1,000 \cdot \frac{M(AgCl)}{M(NaCl)} = \frac{1,000 \cdot 143,4}{58,5} = 2,451 \text{ г}$$

$$m''(AgCl) = 1,000 \cdot \frac{M(AgCl)}{M(KCl)} = \frac{1,000 \cdot 143,4}{74,5} = 1,925 \text{ г,}$$

где  $m'(AgCl)$  – масса  $AgCl$ , получаемая из 1,000 г  $NaCl$  по уравнению (1);  
 $m''(AgCl)$  – масса  $AgCl$ , получаемая из 1,000 г  $KCl$  по уравнению (2);  
 $M(AgCl)$  – молярная масса  $AgCl$ ;  $M(NaCl)$  – молярная масса  $NaCl$ ;  $M(KCl)$  – молярная масса  $KCl$ ;

3) обозначим массу  $NaCl$  в смеси через  $x$ , а массу  $KCl$  – через  $y$ ;

4) масса  $AgCl$ , полученная из  $x$  г  $NaCl$  и  $y$  г  $KCl$ , равна 0,717 г и тогда  $m(AgCl) = 2,451x + 1,925y = 0,717$  (по условию задачи);

5) масса исходной смеси  $NaCl$  и  $KCl$  равна 0,325 г и может быть выражена через  $x$  и  $y$

$$x + y = 0,325 \text{ г};$$

6) составляем систему уравнений и решаем ее

$$x + y = 0,325$$

$$2,451x + 1,925y = 0,717,$$

отсюда  $x = 0,173$ ;  $y = 0,152$ .

7) состав исходной смеси  $NaCl$  и  $KCl$ :

$$m(NaCl) = 0,173 \text{ г}; m(KCl) = 0,152 \text{ г}.$$

8) определяем массовую долю  $NaCl$  и  $KCl$  в исходной смеси

$$\omega(NaCl) = \frac{0,173}{0,325} = 0,532(53,2 \%)$$

$$\omega(KCl) = \frac{0,152}{0,325} = 0,468(46,8 \%)$$

При решении данной задачи по правилу смешения начало вычислений такое же, как и в алгебраическом методе (пункты 1 и 2 алгоритма решения задачи). Затем вычисляем, сколько  $AgCl$  приходится на 1,000 г смеси согласно условию задачи

$$m_c(AgCl) = \frac{0,717 \cdot 1,000}{0,325} = 2,206 \text{ г.}$$

Далее необходимо составить пропорцию по правилу смешения. Это правило применимо к системам с линейной зависимостью между свойством и составом.

Для получения математической формулы правила смешения рассмотрим рис. 2.1, на котором представлена зависимость некоторого свойства  $Y$  от состава двухкомпонентной системы, состоящей из веществ  $A$  и  $B$ .

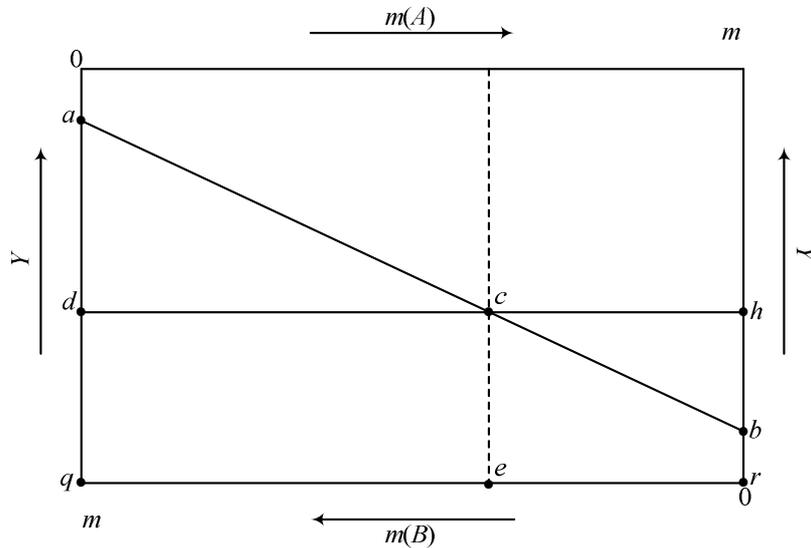


Рис. 2.1. Зависимость некоторого свойства системы  $Y$  от массы веществ  $A$  и  $B$ , входящих в состав смеси, где  $m$  – общая масса смеси;  $m(A)$  – масса вещества  $A$  в смеси;  $m(B)$  – масса вещества  $B$  в смеси

Прямая  $acb$  характеризует линейную зависимость свойства  $Y$  от массы вещества  $A$  или  $B$ . Точка  $a$  соответствует свойству  $Y_B$  чистого вещества  $B$  с массой  $m(B) = m_{\text{смеси}}$ , точка  $b$  соответствует свойству  $Y_A$  чистого вещества  $A$  с массой  $m(A) = m_{\text{смеси}}$ , а точка  $c$  – свойству  $Y$  смеси, состоящей из  $m'(A)$  и  $m'(B)$  масс веществ  $A$  и  $B$ , причем,  $m'(A) + m'(B) = m_{\text{смеси}}$ .

Из рисунка 2.1 видно, что  $m'(A) = dc$ ,  $m'(B) = ch$ ,  $bh = rh - rb$  и  $da = qa - qd$ . Из подобия треугольников  $adc$  и  $bhc$  вытекает соотношение

$$\frac{da}{dc} = \frac{bh}{ch} \quad \text{или} \quad \frac{qa - qd}{dc} = \frac{rh - rb}{ch} = \frac{qa - qd}{m'(A)} = \frac{rh - rb}{m'(B)}.$$

Учитывая, что  $rh = Y$ ,  $rb = Y_A$ ,  $qa = Y_B$ ,  $qd = Y$ , получим соотношение

$$\frac{Y_B - Y}{m'(A)} = \frac{Y - Y_A}{m'(B)} \text{ или}$$

$$\frac{m'(B)}{m'(A)} = \frac{Y - Y_A}{Y_B - Y} \quad (2.5)$$

Формула (2.5) является математическим выражением правила смешения.

В решаемой задаче в качестве свойства системы, состоящей из  $NaCl$  и  $KCl$ , можно рассматривать массу образующегося в результате реакций  $AgCl$  из 1,000 г  $NaCl$ , 1,000 г  $KCl$  и 1,000 г смеси. Если веществом  $B$  является  $NaCl$ , а веществом  $A$  –  $KCl$ , то  $Y_B = m'(AgCl) = 2,451$  г,  $Y_A = m''(AgCl) = 1,925$  г,  $Y = m_c(AgCl) = 2,206$  г.

Используя формулу (2.5), получаем пропорцию

$$\frac{m'(NaCl)}{m'(KCl)} = \frac{m_c(AgCl) - m''(AgCl)}{m'(AgCl) - m_c(AgCl)} =$$

$$= \frac{2,206 - 1,925}{2,451 - 2,206} = \frac{0,281}{0,245}$$

Разделив массу смеси пропорционально отношению 0,281 : 0,245, получаем

$$m(NaCl) = \frac{0,325 \cdot 0,281}{0,281 + 0,245} = 0,174 \text{ г}$$

$$m(KCl) = \frac{0,325 \cdot 0,245}{0,281 + 0,245} = 0,151 \text{ г}$$

Отсюда массовые доли  $NaCl$  и  $KCl$  равны

$$\omega(NaCl) = \frac{0,174}{0,325} = 0,535(53,5 \%)$$

$$\omega(KCl) = \frac{0,151}{0,325} = 0,465(46,5 \%).$$

Сравнение значений  $\omega(NaCl)$  и  $\omega(KCl)$ , полученных двумя методами, показывает расхождение в последнем знаке, что является результатом промежуточных округлений чисел в ходе расчетов. Учитывая, что последний знак справа в приближенном числе всегда является сомнительным, такое расхождение допустимо, т.к. составляет всего около 0,1 % от средней величины.

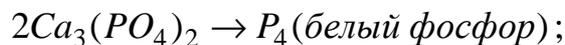
При решении некоторых задач возникает необходимость произвести вычисление количественных отношений веществ, участвующих в системе химических реакций. Предположим, в результате реакции между  $AlCl_3$  и водным раствором аммиака получен гидроксид алюминия, который затем был разложен и в качестве конечного продукта образовался  $Al_2O_3$ . Допустим, что требуется вычислить массу  $AlCl_3$  по массе  $Al_2O_3$ , равной 1,02 г. Для решения такой задачи нет необходимости записывать уравнения реакций. Из условия задачи известно, что все количество вещества алюминия, содержащегося в  $AlCl_3$ , полностью перешло в  $Al_2O_3$ . Следовательно, из двух молекул  $AlCl_3$  получена одна молекула  $Al_2O_3$ . Это может быть выражено стехиометрической схемой  $2AlCl_3 \rightarrow Al_2O_3$ , из которой следует, что  $n(AlCl_3) = 2n(Al_2O_3)$ , а значит масса  $AlCl_3$  равна

$$\begin{aligned} m(AlCl_3) &= n(AlCl_3) \cdot M(AlCl_3) = 2n(Al_2O_3) \cdot M(AlCl_3) = \\ &= 2 \frac{m(Al_2O_3)}{M(Al_2O_3)} \cdot M(AlCl_3) = 2 \frac{1,02}{102,0} \cdot 133,5 = 2,67 \text{ г} \end{aligned}$$

Расчет по стехиометрическим схемам производится таким же образом, как и по уравнениям реакций с использованием массовых и стехиометрических отношений (формулы (2.1) и (2.2)) и широко используется в количественном анализе и многих технических расчетах.

Например, белый фосфор получают в электропечах из смеси  $Ca_3(PO_4)_2$ , кокса и песка. Молекула белого фосфора состоит из четырех атомов фосфора. Необходимо рассчитать массу белого фосфора, полученного из 1 т  $Ca_3(PO_4)_2$ . Алгоритм решения данной задачи имеет следующий вид:

- 1) записываем стехиометрическую схему



- 2) из стехиометрической схемы получаем массовое отношение веществ (формула 2.1)

$$\frac{m\{Ca_3(PO_4)_2\}}{m(P_4)} = \frac{2M\{Ca_3(PO_4)_2\}}{M(P_4)},$$

- 3) определяем массу белого фосфора

$$m(P_4) = \frac{m\{Ca_3(PO_4)_2\} \cdot M(P_4)}{M\{Ca_3(PO_4)_2\}} = \frac{1000 \cdot 0,124}{0,310} = 400 \text{ кг}.$$

**Ответ:** 400 кг белого фосфора.

### 2.3. Расчеты на основании газовых законов и уравнении Менделеева – Клапейрона

Объем газообразного вещества  $V$  зависит от условий, в которых газ находится: давления ( $p$ ), температуры ( $T$ ), и от его количества  $n_B$ , т.е.

$$V_B = f_1(p) \cdot f_2(T) \cdot f_3(n_B) \quad (2.6)$$

Эта зависимость определяется газовыми законами, которые можно записать в виде соотношений пропорциональности.

Закон Авогадро:  $V_B \sim n_B$  (при постоянных  $p$  и  $T$ ).

Закон Бойля – Мариотта:  $V_B \sim \frac{1}{p}$  (при постоянных  $T$  и  $n$ ).

Закон Гей-Люссака:  $V_B \sim T$  (при постоянных  $p$  и  $n$ ).

Из закона Авогадро, согласно которому в равных объемах различных газов при одинаковых условиях ( $p$  и  $T$ ) содержится одинаковое число частиц, вытекают два важных следствия:

- 1) 1 моль идеального газа при нормальных условиях занимает объем  $V_n = 22,4 \text{ дм}^3$  и называется молярным объемом. Нормальными условиями газа считаются температура 273,15 К и давление 101,325 кПа;
- 2) отношение масс равных объемов двух газов, взятых при одинаковых условиях, равно

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} = D, \quad (2.7)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – массы первого и второго газов;  $M_1$  и  $M_2$  – молярные массы первого и второго газов;  $D$  – относительная плотность.

В случае необходимости приведение объема газа к нормальным условиям производится по уравнению, объединяющему законы Бойля – Мариотта и Гей-Люссака

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}, \quad (2.8)$$

где  $p_0 = 101,325 \text{ кПа}$ ;  $T_0 = 273,15 \text{ К}$ ;  $V_0$  – объем при нормальных условиях.

В результате объединения законов Бойля – Мариотта, Гей-Люссака и с учетом закона Авогадро выводится объединенный закон газового состояния, выражением которого является уравнение состояния идеального газа

$$\frac{pV}{T} = n_B \left( \frac{p_0V_n}{T_0} \right), \quad (2.9)$$

где  $V_n$  – молярный объем газа при нормальных условиях ( $p_0 = 101,325$  кПа и  $T_0 = 273,15$  К).

По известным величинам  $p_0 = 101,325$  кПа,  $T_0 = 273,15$  К и  $V_n = 22,4$  дм<sup>3</sup> можно вычислить величину  $\frac{p_0 V_m}{T_0} = R = 8,31 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 8,31 \frac{\text{кПа} \cdot \text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 8,31 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 8,31 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ . Величина  $R$  называется универсальной газовой постоянной. Используя  $R$ , легко преобразовать формулу (2.9) в следующее выражение

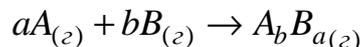
$$pV = n_B RT, \quad (2.10)$$

называемое уравнением Клапейрона – Менделеева и широко используемое в практических расчетах. Формулу (2.10) можно представить в более удобной форме

$$pV = \frac{m(B)}{M(B)} RT, \quad (2.11)$$

где  $m(B)$  – масса газа  $B$ ;  $M(B)$  – молекулярная масса газа  $B$ .

Если газы участвуют в химической реакции, то согласно закону объемных отношений (Ж.Л. Гей-Люссак) их объемы относятся между собой как соответствующие стехиометрические коэффициенты. Для реакции



получаем следующее выражение

$$\frac{V(A)}{V(B)} = \frac{a}{b}. \quad (2.12)$$

В химических исследованиях и в химической технологии часто приходится иметь дело со смесью газов. Согласно закону парциальных давлений общее давление  $p$  смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом, равно сумме парциальных давлений  $p_i$  газов, составляющих смесь

$$p = \sum_i p_i. \quad (2.13)$$

Парциальное давление газа в смеси – давление, которое производило бы это же количество данного газа, если бы он один занимал при данной температуре весь объем, занимаемый смесью.

Состав газовой смеси может быть выражен:

а) в массовых долях ( $\omega_i$ ) –

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^k m_i}; \quad (2.14)$$

б) в объемных долях ( $\varphi_i$ ) –

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^k V_i}, \quad (2.15)$$

где  $m_i$  и  $V_i$  – масса и объем  $i$ -того газа в смеси, состоящей из  $k$  газов.

Приведенные законы, описывающие свойства газов и их смесей, и математические зависимости, следующие из этих законов, позволяют решать целый ряд теоретических и практических задач. При этом необходимо особое внимание уделять правильному выбору единиц измерения параметров, используемых в формулах. Для этого перед вычислениями необходимо производить проверку (анализ) соответствия единиц измерения. Например, при использовании формулы  $pV = n_B RT$  могут быть выбраны следующие единицы измерения для параметров:  $p$  – [кПа],  $V$  – [дм<sup>3</sup>],  $T$  – [К],

$$n_B - [\text{моль}], R - \left[ \frac{\text{кПа} \cdot \text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right].$$

Подставим эти единицы в формулу вместо параметров

$$[\text{кПа}] \cdot [\text{дм}^3] = [\text{моль}] \cdot \left[ \frac{\text{кПа} \cdot \text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] \cdot [\text{К}].$$

Все единицы сокращаются, а это свидетельствует о правильном их выборе.

Для этой формулы возможен второй вариант

$$[\text{Па}] \cdot [\text{м}^3] = [\text{моль}] \cdot \left[ \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] \cdot [\text{К}]$$

Рассмотрим некоторые типы расчетов для газовых систем.

### 2.3.1. Приведение объемов газообразных веществ к определенным условиям

Для этих целей используют формулы, полученные на основании законов Бойля – Мариотта и Гей-Люссака. Согласно закону Гей-Люссака

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (\text{при } p = \text{const}). \quad (2.16)$$

Если данная масса газа находится в замкнутом сосуде ( $V = \text{const}$ ), изменение температуры газа приведет к пропорциональному изменению давления

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (\text{при } V = \text{const}). \quad (2.17)$$

В случае, когда изменяются давление, объем и температура, необходимо использовать для расчетов формулу (2.8).

**Пример 2.1.** Даны  $600 \text{ м}^3$  газа при  $7 \text{ }^\circ\text{С}$  и  $100 \text{ кПа}$ . Вычислить объем газа при  $-13 \text{ }^\circ\text{С}$  и  $80 \text{ кПа}$ .

**Решение.** Для расчета необходимо использовать формулу (2.8), но перед этим все единицы измерения должны быть переведены в систему СИ. Из условия задачи следует, что температуру нужно выразить в кельвинах

$$T_1 = 273 + 7 = 280 \text{ К},$$

$$T_2 = 273 - 13 = 260 \text{ К}$$

Таким образом

$$V_1 = 600 \text{ м}^3, p_1 = 100 \text{ кПа}, T_1 = 280 \text{ К}$$

и

$$V_2 = ?, p_2 = 80 \text{ кПа}, T_2 = 260 \text{ К}.$$

Используя формулу (2.8), получаем

$$V_2 = \frac{p_1 V_1 T_2}{p_2 T_1} = \frac{100 \cdot 600 \cdot 260}{80 \cdot 280} = 696 \text{ м}^3$$

**Ответ:**  $696 \text{ м}^3$ .

**Пример 2.2.** В закрытом баллоне находится газ при температуре  $-3 \text{ }^\circ\text{С}$  под некоторым давлением. До какой температуры должен быть нагрет газ, чтобы давление внутри баллона выросло на  $20 \%$ ?

**Решение.** Так как объем газа ограничен объемом баллона, то  $V = \text{const}$ , и поэтому для расчетов необходимо использовать формулу (2.17). Пусть исходное давление в баллоне равно  $p \text{ кПа}$ , тогда после нагревания оно увеличится на  $0,20p$  и составит  $(p + 0,20p) \text{ кПа}$ . До нагревания температура и давление газа в баллоне равны  $T_1 = 273 - 3 = 270 \text{ К}$  и  $p_1 = p$ , а после нагревания  $T_2$  и  $p_2 = p + 0,20p$ .

Тогда

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \text{ или } \frac{p}{p + 0,20p} = \frac{270}{T_2}$$

Отсюда

$$T_2 = \frac{270 \cdot (p + 0,20p)}{p} = 270 \cdot 1,20 = 324 \text{ К}$$

**Ответ:**  $324 \text{ К}$  ( $51 \text{ }^\circ\text{С}$ ).

**Пример 2.3.** В баллоне находится газ при температуре 300 К. Какая часть газа останется, если при открытом баллоне повысить температуру на 100 К?

**Решение.** Так как баллон открыт, давление внутри него будет постоянным, т.е.  $p = const$ . Для расчета необходимо использовать формулу (2.16), обозначив исходный объем  $V_1$ , а объем газа после нагревания  $V_2$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{300}{400} = 0,750$$

т.е.  $V_2 = 1,333V_1$ .

В баллоне после нагревания останется газ объемом  $V_1$ , что составляет  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_1}{1,333V_1} = 0,750$  часть от исходного объема  $V_1$ .

**Ответ:** 0,750.

### 2.3.2. Вычисление массы газов по заданному объему и их объемов по заданной массе

Эти расчеты основываются на следствии из закона Авогадро (1 моль любого идеального газа при  $p_0 = 101,3$  кПа и  $T_0 = 273$  К занимает объем 22,4 дм<sup>3</sup>) или формуле (2.11).

**Пример 2.4.** В баллоне емкостью 25,1 дм<sup>3</sup> находится при 16 °С водород под давлением 815,8 кПа. Вычислить массу водорода.

**Решение.** Возможны два варианта решения задачи.

*Вариант 1.* Приведем объем водорода к нормальным условиям по формуле (2.8)

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0T} = \frac{815,8 \cdot 25,1 \cdot 273}{101,3 \cdot (273 + 16)} = 191 \text{ дм}^3.$$

Проверим правильность выбора единиц измерения:  $[\text{дм}^3] = \frac{[\text{кПа}][\text{дм}^3][\text{К}]}{[\text{кПа}][\text{К}]}$ ;

единицы измерения выбраны правильно.

Определим массу водорода на основании первого следствия из закона Авогадро

2,00 г (1 моль  $H_2$ ) занимают объем 22,4 дм<sup>3</sup>

х г занимают объем 191 дм<sup>3</sup>

$$x = \frac{2,00 \cdot 191}{22,4} \cong 17,0 \text{ г}; \text{ масса водорода в баллоне равна } 17,0 \text{ г.}$$

*Вариант 2.* Рассчитаем массу водорода, используя формулу (2.11)

$$m(H_2) = \frac{M(H_2) \cdot p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2,00 \cdot 815,8 \cdot 25,1}{8,31 \cdot 289} \cong 17,0 \text{ г.}$$

Проверим правильность выбора единиц измерения:

$$[\Gamma] = \frac{[\Gamma/\text{МОЛЬ}][\text{кПа}][\text{дм}^3]}{\left[ \frac{\text{кПа} \cdot \text{дм}^3}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}} \right][\text{К}]}; \text{ единицы выбраны правильно.}$$

**Ответ:** 17,0 г.

**Пример 2.5.** Вычислить объем, занимаемый 5,60 г  $CO_2$  при 15 °С и 102,6 кПа.

**Решение.** Наиболее простой путь решения этой задачи – использование формулы (2.11), из которой следует

$$V(CO_2) = \frac{m(CO_2) \cdot R \cdot T}{p \cdot M(CO_2)} = \frac{5,60 \cdot 8,31 \cdot (273 + 15)}{102,6 \cdot 44,0} = 2,97 \text{ дм}^3.$$

Проверим правильность выбора единиц измерения при вычислениях:

$$[\text{дм}^3] = \frac{[\Gamma] \left[ \frac{\text{кПа} \cdot \text{дм}^3}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}} \right][\text{К}]}{[\text{кПа}][\Gamma/\text{МОЛЬ}]}; \text{ единицы измерения выбраны правильно.}$$

**Ответ:** 2,97 дм<sup>3</sup>.

**Пример 2.6.** 0,121 г некоторого газа занимают объем 28,0 см<sup>3</sup> при 17 °С и 105 кПа. Вычислить молярную массу газа.

**Решение.** Молярную массу газа можно определить по формуле (2.11)

$$M(B) = \frac{m(B) \cdot R \cdot T}{p \cdot V} = \frac{0,121 \cdot 8,31 \cdot (273 + 17)}{105 \cdot 0,0280} = 99,2 \text{ г/МОЛЬ}$$

Проверим правильность выбора единиц измерения при вычислениях:

$$[\Gamma/\text{МОЛЬ}] = \frac{[\Gamma] \left[ \frac{\text{кПа} \cdot \text{дм}^3}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}} \right][\text{К}]}{[\text{кПа}][\text{дм}^3]}; \text{ единицы измерения выбраны правильно.}$$

**Ответ:** 99,2 г/моляр.

### 2.3.3. Вычисления с использованием относительной плотности газа

Относительная плотность рассчитывается по формуле (2.7) и показывает, во сколько раз один газ тяжелее другого, если они занимают одинаковый объем при одинаковых условиях.

**Пример 2.7.** Вычислить относительную плотность по водороду газа,  $860 \text{ см}^3$  которого при  $77,9 \text{ кПа}$  и  $39 \text{ }^\circ\text{C}$  имеют массу  $0,873 \text{ г}$ .

**Решение.** Данная задача может быть решена двумя способами.

1-й способ: определяем молярную массу газа по формуле (2.11)

$$M(B) = \frac{m(B) \cdot R \cdot T}{p \cdot V} = \frac{0,873 \cdot 8,31 \cdot 312}{77,9 \cdot 0,860} = 33,8 \text{ г/моль}$$

и относительную плотность по формуле (2.7)

$$D = \frac{M(B)}{M(H_2)} = \frac{33,8}{2,00} = 16,9.$$

2-й способ: определяем массу водорода, занимающего объем  $860 \text{ см}^3$  при  $77,9 \text{ кПа}$  и  $39 \text{ }^\circ\text{C}$  по формуле (2.11)

$$m(H_2) = \frac{M(H_2) \cdot p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2,00 \cdot 77,9 \cdot 0,860}{8,31 \cdot 312} = 0,0517 \text{ г}$$

и относительную плотность по формуле (2.7)

$$D = \frac{m(B)}{m(H_2)} = \frac{0,873}{0,0517} = 16,9$$

**Ответ:** 16,9.

**Пример 2.8.** Газовая смесь состоит из 40 объемных процентов азота и 60 объемных процентов кислорода. Вычислить относительную плотность смеси по водороду.

**Решение.** Так как из уравнения  $pV = \frac{m}{M}RT$  следует, что при  $p=const$  и  $T=const$  объем газа линейно зависит от его массы, вычисление относительной плотности и состава газовой смеси наиболее просто производить по правилу смешения, если формулу (2.5) записать в виде

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{D - D'}{D'' - D}, \quad (2.18)$$

где  $V_A$  и  $V_B$  – объемы газов  $A$  и  $B$ ;  $D'$  и  $D''$  – относительная плотность для газов  $A$  и  $B$  по водороду, воздуху или другому газу;  $D$  – относительная плотность газовой смеси по тому же газу (водороду, воздуху и др.).

Вычислим относительную плотность азота и кислорода по водороду по формуле (2.7)

$$D' = \frac{M(N_2)}{M(H_2)} = \frac{28,0}{2,00} = 14,0$$

$$D'' = \frac{M(O_2)}{M(H_2)} = \frac{32,0}{2,00} = 16,0$$

Используя для решения правило смешения (2.18), составим пропорцию

$$\frac{V(O_2)}{V(N_2)} = \frac{D - 14,0}{16,0 - D} = \frac{60,0}{40,0}$$

Решая пропорцию, находим

$$40,0D - 560 = 960 - 60,0D$$

$$100D = 1520; \quad D = 15,2$$

**Ответ:**  $D = 15,2$ .

**Пример 2.9.** Относительная плотность по водороду газовой смеси, состоящей из водорода и кислорода, равна 14,5. Вычислить объемную долю (в %) кислорода в смеси.

**Решение.** Так как относительная плотность водорода по водороду равна 1,0, а кислорода – 16,0, то согласно правилу смешения (2.18)

$$\frac{V(H_2)}{V(O_2)} = \frac{14,5 - 16,0}{1,0 - 14,5} = \frac{-1,5}{-13,5} = \frac{1}{9}$$

Разделив 100 % пропорционально этому отношению, находим

$$\varphi(H_2) = 10 \%, \quad \varphi(O_2) = 90 \%$$

**Ответ:**  $\varphi(O_2) = 90 \%$ .

**Пример 2.10.** Смесь, состоящая из азота, кислорода и водорода, имеет относительную плотность по водороду 13,2; содержание азота в этой смеси 50 %. Вычислить объемную долю (в %) газов в смеси.

**Решение.** В тех случаях, когда в газовую смесь входят более двух веществ и при этом известно содержание только одного из них, такую систему можно рассматривать как двухкомпонентную, в которой одним из компонентов является газ с известным содержанием, а вторым – смесь остальных газов. Из условия задачи следует, что кислород и водород составляют 50 % от объема всей смеси. Используя это и опираясь на правило смешения (2.18), вычисляем относительную плотность кислорода и водорода в смеси, рассматривая всю смесь как двухкомпонентную систему, в которой одним из компонентов является смесь кислорода и водорода, а другим – азот.

Обозначим относительные плотности по водороду смеси водорода и кислорода –  $D'$ , азота –  $D'' = 14,0$  и смеси трех газов –  $D = 13,2$ . Тогда

$$\frac{V(N_2)}{V(H_2 + O_2)} = \frac{D - D'}{D'' - D} = \frac{13,2 - D'}{14,0 - 13,2}.$$

Согласно условию задачи  $V(N_2) = V(H_2 + O_2)$ .

Поэтому

$$\frac{13,2 - D'}{14,0 - 13,2} = 1$$

$$13,2 - D' = 0,8; \quad D' = 12,4$$

Используя относительную плотность по водороду смеси  $O_2 + H_2$ , вычислим отношение их объемов. Так как относительная плотность водорода по водороду равна единице, а относительная плотность кислорода по водороду равна 16, то по формуле (2.18) получаем

$$\frac{V(O_2)}{V(H_2)} = \frac{12,4 - 1,0}{16,0 - 12,4} = \frac{11,4}{3,6}$$

Чтобы выразить содержание водорода и кислорода в объемных долях по отношению к объему всей смеси, делим 50 % пропорционально числам найденного отношения

$$\varphi(H_2) = \frac{50 \cdot 3,6}{15,0} = 12 \%$$

$$\varphi(O_2) = \frac{50 \cdot 11,4}{15,0} = 38 \%$$

**Ответ:**  $\varphi(H_2) = 12 \%$  ;  $\varphi(O_2) = 38 \%$  .

**Пример 2.11.** Соединение содержит 24,26 % углерода, 71,62 % хлора и 4,12 % водорода. Относительная плотность по водороду 49,1. Найти истинную формулу соединения.

**Решение.** Определяем молярную массу соединения по формуле (2.7)

$$\frac{M(B)}{M(H_2)} = \frac{M(B)}{2,00} = 49,1$$

$$M(B) = 49,1 \cdot 2,00 = 98,2 \text{ г/моль}.$$

Если масса вещества равна 100,00 г, то согласно условию задачи  $m(C) = 24,26 \text{ г}$ ,  $m(Cl) = 71,62 \text{ г}$  и  $m(H) = 4,12 \text{ г}$ .

Число атомов  $C$ ,  $Cl$  и  $H$  в молекуле соединения относится друг к другу, как

$$\frac{24,26}{12,0} : \frac{71,62}{35,5} : \frac{4,12}{1,00} = 2,02 : 2,02 : 4,12 = 1 : 1 : 2.$$

Такое соотношение отвечает формуле  $CClH_2$ , молярная масса для которой равна 49,5 г/моль. Молярная масса соединения должна быть равна 98,2 г/моль, а это значит, что истинная формула соединения имеет вид  $(CClH_2)_2$  или  $C_2H_4Cl_2$ .

**Ответ:**  $C_2H_4Cl_2$ .

### 2.3.4. Вычисления с использованием закона парциальных давлений

В химической технологии и научных исследованиях часто приходится иметь дело с газовыми смесями. Для характеристики их состояния необходимо определять парциальные давления компонентов смеси на основании общего давления или, наоборот, вычислять общее давление по формуле (2.13).

**Пример 2.12.** Вычислить парциальные давления азота и кислорода в воздухе, приняв давление воздуха 101,3 кПа (воздух содержит 21 %  $O_2$  и 78 %  $N_2$  по объему).

**Решение.** Установим связь между объемной долей газа в смеси и его парциальным давлением. Согласно формуле (2.15) для смеси, состоящей из газов  $A$  и  $B$ ,

$$\varphi_A = \frac{V_A}{V_A + V_B} = \frac{n_A \cdot V_n}{n_A \cdot V_n + n_B \cdot V_n} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = x_A,$$

или, с учетом равенств  $n_A = \frac{p_A \cdot V}{RT}$  и  $n_B = \frac{p_B \cdot V}{RT}$ , получим

$$\varphi_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{p_A \cdot V}{RT}}{\frac{p_A \cdot V}{RT} + \frac{p_B \cdot V}{RT}} = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{p_A}{p_{общ}},$$

где  $V_A$  и  $V_B$  – объемы газов  $A$  и  $B$ ;  $V_n$  – молярный объем;  $p_A$  и  $p_B$  – парциальные давления газов  $A$  и  $B$ ;  $n_A$  и  $n_B$  – количества веществ  $A$  и  $B$ ;  $p_{общ}$  – общее давление газовой смеси,  $V$  – объем смеси газов.

Таким образом, для газовой смеси справедливы равенства

$$p_i = \Phi_i \cdot p_{\text{общ}} \quad (2.19)$$

$$p_i = x_i \cdot p_{\text{общ}} \quad (2.20)$$

Рассчитаем парциальные давления азота и кислорода в воздухе по формуле (2.19)

$$p_{N_2} = 0,78 \cdot 101,3 = 79 \text{ кПа}$$

$$p_{O_2} = 0,21 \cdot 101,3 = 21 \text{ кПа}$$

**Ответ:**  $p_{N_2} = 79 \text{ кПа}$ ;  $p_{O_2} = 21 \text{ кПа}$ .

При определении молекулярных масс газов очень часто приходится измерять объем газа, собранного над водой и поэтому насыщенного водяным паром. Определяя в этом случае давление газа, необходимо вводить поправку на парциальное давление водяного пара.

**Пример 2.13.** Вычислить массу  $76,0 \text{ см}^3$  азота, собранного над водой при  $29^\circ\text{C}$  и  $104,0 \text{ кПа}$ . Давление пара воды при той же температуре составляет  $4,0 \text{ кПа}$ .

**Решение.** Парциальное давление азота равно

$$p_{N_2} = p_{\text{общ}} - p_{H_2O} = 104,0 - 4,0 = 100,0 \text{ кПа}.$$

По формуле (2.11) рассчитаем массу азота

$$m(N_2) = \frac{p_{N_2} \cdot V \cdot M(N_2)}{RT} = \frac{100,0 \cdot 0,0760 \cdot 28,0}{8,31 \cdot 302} = 0,0848 \text{ г}$$

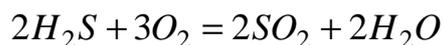
**Ответ:**  $m(N_2) = 0,0848 \text{ г}$ .

### 2.3.5. Взаимодействие газов

Если в химической реакции участвуют газообразные вещества, то для расчетов необходимо использовать закон объемных отношений.

**Пример 2.14.** Вычислить объем кислорода, необходимый для сжигания  $800 \text{ дм}^3 H_2S$ . Какой объем  $SO_2$  получится при этом?

**Решение.** Запишем уравнение реакции сжигания  $H_2S$



С учетом формулы (2.12) для данной реакции получим следующие соотношения

$$\frac{V(H_2S)}{V(O_2)} = \frac{2}{3} \quad \text{и} \quad \frac{V(H_2S)}{V(SO_2)} = \frac{2}{2}$$

Отсюда

$$V(O_2) = \frac{3V(H_2S)}{2} = \frac{3 \cdot 800}{2} = 1200 \text{ дм}^3$$

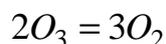
и

$$V(SO_2) = V(H_2S) = 800 \text{ дм}^3.$$

**Ответ:**  $V(O_2) = 1200 \text{ дм}^3$ ;  $V(SO_2) = 800 \text{ дм}^3$ .

**Пример 2.15.** Из  $200 \text{ см}^3$  озонированного воздуха после разложения содержащегося в нем озона образовалось  $216 \text{ см}^3$  газа. Вычислить массовую долю озона в озонированном воздухе.

**Решение.** Запишем уравнение реакции разложения озона



Из закона объемных отношений следует:

$$\frac{V(O_3)}{V(O_2)} = \frac{2}{3}, \text{ а значит } V(O_2) = \frac{3V(O_3)}{2} - \text{объем образовавшегося кисло-}$$

рода при разложении озона.

Таким образом, общий объем смеси уменьшился на  $V(O_3)$  за счет разложения озона и одновременно увеличился на  $V(O_2)$  за счет образовавшегося кислорода, т.е. справедливо равенство

$$200 - V(O_3) + \frac{3V(O_3)}{2} = 216$$

Отсюда

$$V(O_3) = 32 \text{ см}^3$$

и объемная доля озона в исходном озонированном воздухе равна

$$\varphi(O_3) = \frac{V(O_3)}{V_{\text{смеси}}} = \frac{32}{200} = 0,16 \text{ (16 \%)}.$$

**Ответ:**  $\varphi(O_3) = 0,16 \text{ (16 \%)}.$

## 2.4. Расчеты, основанные на законе эквивалентов

Из закона постоянства состава следует, что элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных соотношениях. Поэтому в химии были введены понятия эквивалента, молярной массы эквивалента, количество вещества эквивалентов.

В настоящее время под эквивалентами понимают условные частицы, в  $z_B$  раз меньше структурных (формульных) единиц (атомных, молекулярных);  $z_B$  – эквивалентное число, а  $\frac{1}{z_B}$  – фактор эквивалентности. Так как эквиваленты в  $z_B$  раз меньше структурных (формульных) единиц, то молярная масса эквивалентов вещества  $B$  также в  $z_B$  раз меньше молярной массы вещества  $B$

$$M\left(\frac{1}{z_B} B\right) = \frac{M(B)}{z_B} \quad (2.21)$$

Количество вещества эквивалентов  $B$  в  $z_B$  раз больше количества вещества  $B$ , т.е.

$$n\left(\frac{1}{z_B} B\right) = z_B \cdot n(B) \quad (2.22)$$

Взаимосвязь между количеством вещества эквивалентов и молярной массой эквивалентов вещества  $B$  выражается формулой

$$M\left(\frac{1}{z_B} B\right) = \frac{m(B)}{n\left(\frac{1}{z_B} B\right)}, \quad (2.23)$$

где  $m(B)$  – масса вещества  $B$ ;

$M\left(\frac{1}{z_B} B\right)$  – молярная масса эквивалентов вещества  $B$ ;

$n\left(\frac{1}{z_B} B\right)$  – количество вещества эквивалентов  $B$ .

Если вещество находится в газообразном состоянии и занимает объем  $V_B$  (при н.у.), то в этом случае

$$n\left(\frac{1}{z_B} B\right) = \frac{V_B}{V\left(\frac{1}{z_B} B\right)}, \quad (2.24)$$

где  $V\left(\frac{1}{z_B} B\right) = \frac{22,4}{z_B}$  – эквивалентный объем данного газа.

Для сложных соединений молярную массу эквивалентов вещества можно представить в виде суммы

$$M\left(\frac{1}{z_B} B\right) = \sum_{i=1}^k M_{\text{экв}(i)}, \quad (2.25)$$

где  $M_{\text{экв}(i)}$  – молярные массы эквивалентов атомов или групп атомов, входящих в состав вещества  $B$ .

Эквивалентное число  $z_B$  для химических элементов, простых веществ и сложных соединений определяется следующим образом:

1) для химических элементов

$$z_B = (\text{валентность химического элемента}); \quad (2.26)$$

2) для простого вещества

$$z_B = (\text{валентность}) \cdot (\text{количество атомов в молекуле}); \quad (2.27)$$

3) для кислоты

$$z_B = \left( \begin{array}{l} \text{число атомов водорода,} \\ \text{способных замещаться на металл} \end{array} \right); \quad (2.28)$$

4) для основания

$$z_B = \left( \begin{array}{l} \text{число гидроксидных групп, способных} \\ \text{замещаться в химической реакции} \end{array} \right); \quad (2.29)$$

5) для соли

$$z_B = (\text{число катионов}) \cdot (\text{заряд катионов}) \quad (2.30)$$

или

$$z_B = (\text{число анионов}) \cdot (\text{модуль заряда анионов}); \quad (2.31)$$

б) для оксидов

$$z_B = (\text{число атомов кислорода}) \cdot (\text{модуль степени окисления кислорода}); \quad (2.32)$$

При использовании понятия «эквивалент» всегда необходимо указывать, к какой конкретной реакции оно относится, т.к. в большинстве случаев химический элемент или химическое соединение могут иметь несколько значений эквивалентных чисел. Например, реакция между  $H_3PO_4$  и  $NaOH$  может протекать с образованием  $Na_3PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $NaH_2PO_4$  и  $z(H_3PO_4)$  будет равно соответственно 3; 2; 1.

В окислительно-восстановительных процессах эквивалентное число  $z_B$  определяется по количеству отданных или принятых электронов. Например,  $MnO_4^-$  может восстанавливаться до  $Mn^{2+}$ ,  $MnO_2$ ,  $MnO_4^{2-}$  и поэтому  $z(MnO_4^-)$  будет равно соответственно 5; 3; 1.

Использование понятия «эквивалент» значительно упрощает химические расчеты, т. к. в этом случае не обязательно записывать полное уравнение химической реакции, а достаточно указать лишь исходные и конечные вещества, иначе говоря, схему процесса, например,  $A + B \rightarrow D$  вместо полного уравнения реакции  $aA + bB \rightarrow dD$ .

Согласно закону эквивалентов массы реагирующих и образующихся веществ относятся между собой, как их молярные массы эквивалентов, т.е.

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M\left(\frac{1}{z_A} A\right)}{M\left(\frac{1}{z_B} B\right)}, \quad (2.33)$$

$$\frac{m(A)}{m(D)} = \frac{M\left(\frac{1}{z_A} A\right)}{M\left(\frac{1}{z_D} D\right)}, \quad (2.34)$$

$$\frac{m(B)}{m(D)} = \frac{M\left(\frac{1}{z_B} B\right)}{M\left(\frac{1}{z_D} D\right)}. \quad (2.35)$$

Из формул (2.33), (2.34), (2.35) получаем соотношение

$$\frac{m(A)}{M\left(\frac{1}{z_A} A\right)} = \frac{m(B)}{M\left(\frac{1}{z_B} B\right)} = \frac{m(D)}{M\left(\frac{1}{z_D} D\right)} \quad (2.36)$$

или с учетом формулы (2.23)

$$n\left(\frac{1}{z_A} A\right) = n\left(\frac{1}{z_B} B\right) = n\left(\frac{1}{z_D} D\right) \quad (2.37)$$

Формула (2.37) отражает в общем виде закон эквивалентов.

**Пример 2.16.** Вычислите молярную массу эквивалентов хрома в оксиде, содержащем 52,0 % хрома и 48,0 % кислорода. Определите формулу оксида.

**Решение.** Пусть имеется 100,0 г оксида хрома, тогда  $m(\text{Cr}) = 52,0$  г и  $m(\text{O}) = 48,0$  г. Из закона эквивалентов следует

$$\frac{m(\text{Cr})}{m(\text{O})} = \frac{M\left(\frac{1}{z_1}\text{Cr}\right)}{M\left(\frac{1}{z_2}\text{O}\right)},$$

где  $z_1$ , и  $z_2$  – эквивалентные числа  $\text{Cr}$  и  $\text{O}$ . В оксидах  $z(\text{O}) = 2$  и тогда  $M\left(\frac{1}{2}\text{O}\right) = 8,0$  г/моль. Определяем молярную массу эквивалентов хрома в оксиде

$$M\left(\frac{1}{z_1}\text{Cr}\right) = \frac{m(\text{Cr}) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{O}\right)}{m(\text{O})} = \frac{52,0 \cdot 8,0}{48,0} = 8,7 \text{ г/моль.}$$

С помощью формулы (2.21) рассчитываем  $z_1$  (эквивалентное число хрома в оксиде)

$$z_1 = \frac{M(\text{Cr})}{M\left(\frac{1}{z_1}\text{Cr}\right)} = \frac{52,0}{8,7} = 6,0.$$

Значит формула оксида  $\text{CrO}_3$ , т.к. валентность хрома в этом оксиде равна 6.

**Ответ:**  $M\left(\frac{1}{6}\text{Cr}\right) = 8,7$  г/моль;  $\text{CrO}_3$ .

**Пример 2.17.** 0,582 г меди растворили в азотной кислоте. Полученную соль разложили, в результате получили 0,728 г оксида меди. Вычислите молярную массу эквивалентов меди.

**Решение.** С помощью закона эквивалентов данную задачу можно решить без составления уравнений реакции меди с азотной кислотой и разложения нитрата меди. Для решения достаточно составить схему



и записать формулу (2.36) для данной схемы

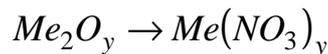
$$\frac{m(\text{Cu})}{M\left(\frac{1}{z_1}\text{Cu}\right)} = \frac{m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)}{M\left(\frac{1}{z_2}\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\right)} = \frac{m(\text{CuO})}{M\left(\frac{1}{z_3}\text{CuO}\right)}.$$

Согласно формуле (2.32)  $z_{CuO} = 1 \cdot |-2| = 2$  и  $M\left(\frac{1}{2}CuO\right) = \frac{64,0 + 16,0}{2} =$   
 $= 40,0$  г/моль. Тогда  $M\left(\frac{1}{z_1}Cu\right) = \frac{m(Cu) \cdot M\left(\frac{1}{2}CuO\right)}{m(CuO)} = \frac{0,582 \cdot 40,0}{0,728} =$   
 $= 32,0$  г/моль и  $z_{Cu} = \frac{64,0}{32,0} = 2$ .

**Ответ:**  $M\left(\frac{1}{2}Cu\right) = 32,0$  г/моль.

**Пример 2.18.** Из 2,70 г оксида некоторого металла можно получить 6,30 г его нитрата. Вычислите молярную массу эквивалентов металла.

**Решение.** Запишем схему, отражающую переход оксида в нитрат металла



и выражение закона эквивалентов для нее

$$\frac{m(Me_2O_y)}{M\left(\frac{1}{z_1}Me_2O_y\right)} = \frac{m(Me(NO_3)_y)}{M\left(\frac{1}{z_2}Me(NO_3)_y\right)}$$

Обозначим эквивалентные числа оксида, нитрата и металла соответственно  $z_1$ ,  $z_2$  и  $z_3$ . Согласно формуле (2.25) молярные массы эквивалентов оксида и нитрата можно представить следующим образом:

$$M\left(\frac{1}{z_1}Me_2O_y\right) = M\left(\frac{1}{z_3}Me\right) + M\left(\frac{1}{2}O\right) = x + 8,00$$

$$M\left(\frac{1}{z_2}Me(NO_3)_y\right) = M\left(\frac{1}{z_3}Me\right) + M\left(\frac{1}{1}NO_3\right) = x + 62,0.$$

Тогда

$$\frac{m(Me_2O_y)}{x + 8,00} = \frac{m(Me(NO_3)_x)}{x + 62,0} \quad \text{или} \quad \frac{2,70}{x + 8,00} = \frac{6,30}{x + 62,0}$$

Отсюда  $x = 32,5$ , т.е.  $M\left(\frac{1}{z_3}Me\right) = 32,5$  г/моль.

**Ответ:**  $M\left(\frac{1}{z_3}Me\right) = 32,5$  г/моль.

**Пример 2.19.** Образец  $Na_2CO_3$  массой 10,60 г обработан раствором серной кислоты, содержащим 4,90 г  $H_2SO_4$ , а затем раствором соляной кислоты до полного окончания реакции. Определите массу хлороводорода, вступившего в реакцию с  $Na_2CO_3$ .

**Решение.** Химический процесс, протекающий в данной системе, можно представить схемой



Так как реакция доведена до конца,  $z(Na_2CO_3) = 2$ ,  $z(H_2SO_4) = 2$  и  $z(HCl) = 1$ .

С учетом использования двух кислот в реакции закон эквивалентов должен быть представлен следующим равенством:

$$n\left(\frac{1}{2}Na_2CO_3\right) = n\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) + n\left(\frac{1}{1}HCl\right)$$

или

$$\frac{m(Na_2CO_3)}{M\left(\frac{1}{2}Na_2CO_3\right)} = \frac{m(H_2SO_4)}{M\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)} + \frac{m(HCl)}{M\left(\frac{1}{1}HCl\right)}$$

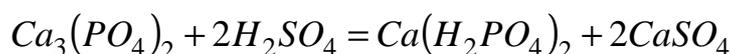
Отсюда

$$\begin{aligned} m(HCl) &= \left[ \frac{m(Na_2CO_3)}{M\left(\frac{1}{2}Na_2CO_3\right)} - \frac{m(H_2SO_4)}{M\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)} \right] \cdot M\left(\frac{1}{1}HCl\right) = \\ &= \left[ \frac{10,60}{53,0} - \frac{4,90}{49,0} \right] \cdot 36,5 = 3,65 \text{ г} \end{aligned}$$

**Ответ:**  $m(HCl) = 3,65$  г.

Из закона эквивалентов (2.37) следует, что в любой реакции произведение  $(z_i \cdot \nu_i)$  – величина постоянная (где  $z_i$  – эквивалентное число  $i$ -того вещества,  $\nu_i$  – стехиометрический коэффициент перед  $i$ -тым веществом в уравнении химической реакции).

Например, для химической реакции



можно записать равенство

$$1 \cdot z(Ca_3(PO_4)_2) = 2 \cdot z(H_2SO_4) = 1 \cdot z(Ca(H_2PO_4)_2) = 2 \cdot z(CaSO_4) = const.$$

Это равенство позволяет определить эквивалентное число любого вещества в данной реакции, если известно эквивалентное число хотя бы одного из них. В приведенной реакции известно эквивалентное число для  $H_2SO_4$ , т.к. происходит замещение двух атомов водорода в молекуле  $H_2SO_4$ , а значит  $z(H_2SO_4) = 2$ . Тогда из записанного выше соотношения получаем  $z(Ca_3(PO_4)_2) = 4$ ;  $z(Ca(H_2PO_4)_2) = 4$ ;  $z(CaSO_4) = 2$ .

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. При сжигании углеводорода получено 0,880 г  $CO_2$  и 0,180 г  $H_2O$ . Определите количественный состав углеводорода (соотношение масс углерода и водорода и их массовые доли). *Ответ:* 12:1; 92,3 %; 7,7 %.

2. Количественный состав некоторого вещества выражается соотношением

$$m(K) : m(S) : m(O) = 61 : 50 : 100,$$

а его молярная масса равна 270,3 г/моль. Найдите формулу вещества, если в его состав входят только калий, сера и кислород.

3. При сжигании 0,956 г вещества, состоящего из углерода, водорода и хлора, получено 0,352 г углекислого газа и 0,072 г воды. Молярная масса вещества 119,4 г/моль. Установите формулу вещества. *Ответ:*  $CHCl_3$ .

4. Смесь медного и железного купоросов массой 1,202 г растворили в воде и к раствору добавили избыток хлорида бария. Образовался осадок массой 1,086 г. Определите массовые доли  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  и  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  в исходной смеси. *Ответ:* 69,6 % и 30,4 %.

5. Определите массовую долю азота в смеси состава  $4NH_4NO_3 + 3(NH_4)_2SO_4$ .

6. При разложении некоторого количества вещества, состоящего из меди, углерода, кислорода и водорода, получено 1,432 г  $CuO$ , 0,396 г  $CO_2$  и 0,159 г  $H_2O$ . Определите количественный состав вещества (отношение масс элементов и их массовые доли).

7. В некотором веществе углерод составляет 79,12 %. Масса азота, полученного из 0,546 г этого вещества, равна 0,084 г. В состав вещества входит также водород. Определите формулу вещества, если его молярная масса равна 182,0 г/моль. *Ответ:*  $C_{12}H_{10}N_2$ .

8. Используя значения относительной плотности метана и кислорода по водороду вычислите среднюю молекулярную массу смеси, состоящей из 82,0 % метана и 18,0 % кислорода (по объему). *Ответ:* 18,9 г/моль.

9. Вычислите объемные доли (%) водорода и кислорода в смеси, если средняя относительная плотность по водороду газовой смеси равна 12,53. *Ответ:* 23,1 %; 76,9 %.

10. Для газовой смеси, состоящей из 53,0 % (по объему) метана и 47,0 % (по объему) этилена, вычислите среднюю относительную плотность по воздуху.

11. К раствору, содержащему смесь  $NaCl$  и  $KI$  массой 0,4021 г, добавили избыток раствора  $AgNO_3$ . Выпал осадок массой 0,8992 г. Определите массовую долю солей в исходной смеси. *Ответ:* 79,1 %; 20,9 %.

12. Из 0,3275 г смеси  $NaNO_3$  и  $NaNO_2$  получено 96,7 см<sup>3</sup>  $NO$ , собранного при  $p=103,0$  кПа и  $t = 26$  °С. Определите массовую долю  $NaNO_3$  и  $NaNO_2$  в смеси. *Ответ:* 83,6 %; 16,4 %.

13. Определите массу серной кислоты и железа, полученных из 1 т руды, содержащей 85,0 % (по массе) железного колчедана (пирита).

14. Чему равна масса ортофосфорной кислоты, полученной из 500 кг фосфорита, содержащего 75,0 %  $Ca_3(PO_4)_2$ ? Сколько килограммов двойного суперфосфата можно получить из этой кислоты?

15. Вычислите массу 1,00 дм<sup>3</sup> газовой смеси, состоящей из  $CO$ ,  $O_2$  и  $N_2$  при 98,8 кПа и 20 °С, если  $\varphi(CO) = 0,420$ ;  $\varphi(O_2) = 0,120$ ;  $\varphi(N_2) = 0,460$ . *Ответ:* 1,16 г.

16. Вычислите молярную массу газообразного вещества, если 0,629 г его при давлении 102,9 кПа и температуре 25 °С занимают объем 0,344 дм<sup>3</sup>.

17. Вычислите объем кислорода, необходимый для сжигания 1,00 м<sup>3</sup> ацетилена, находящегося под давлением 121,0 кПа при 20 °С.

18. Какой объем кислорода при 20 °С и 104,5 кПа выделится при разложении 500,1 г  $KClO_3$ ?

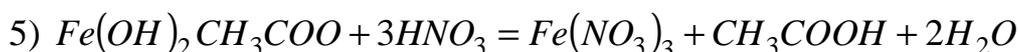
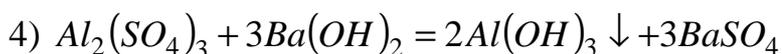
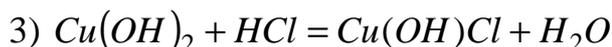
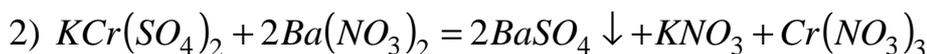
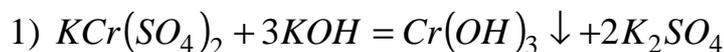
19. 206 см<sup>3</sup> водорода собраны над водой при 25 °С и давлении 99,85 кПа. Давление пара воды при 25 °С составляет 3,17 кПа. Вычислите объем сухого газа при 20 °С и 106,00 кПа. Чему равна масса водорода? Какой объем ацетилена (при н.у.) можно подвергнуть полному гидрированию полученным водородом? *Ответ:* 0,185 дм<sup>3</sup>; 0,090 дм<sup>3</sup>.

20. При взаимодействии 0,536 г металла с кислотой образовалось 197 см<sup>3</sup> водорода, который был собран над водой при 293 К и 104,0 кПа. Давление насыщенного пара над водой при 293 К составляет 2,32 кПа. Вычислите молярную массу эквивалентов металла. *Ответ:* 61,7 г/моль.

21. Определите эквивалентное число и молярную массу эквивалентов металла в следующих соединениях:  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Cu_2O$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CrO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Ca_2P_2O_7$ ,  $Mn_2O_7$ ,  $Mn(OH)_4$ ,  $Cu_2(OH)_2CO_3$ .

22. Вычислите молярную массу эквивалентов марганца в его оксиде, если  $\omega(Mn) = 49,5 \%$ , а  $\omega(O) = 50,5 \%$ .

23. Определите эквивалентные числа и молярные массы эквивалентов всех веществ в следующих реакциях:



24. Из 1,32 г гидроксида некоторого металла можно получить 2,73 г его сульфата. Вычислите молярную массу эквивалентов металла. *Ответ:* 12,0 г/моль.

25. На реакцию 0,2838 г  $H_3AsO_4$  израсходовано 0,1600 г  $NaOH$ . Вычислите молярную массу эквивалентов и основность мышьяковой кислоты в этой реакции.

26. Чему равен при н.у. эквивалентный объем кислорода? На сжигание 0,534 г металла требуется 0,250 дм<sup>3</sup> кислорода (при н.у.). Какой это металл, если его валентность равна двум.

27. Молярная масса эквивалентов металла равна 56,2 г/моль. Определите массовую долю металла в оксиде.

28. Металл массой 1,025 г соединяется с хлором, занимающим объем 672 см<sup>3</sup> при 37 °С и 98,1 кПа. Вычислите молярную массу эквивалентов металла.

### 3. РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВЕЩЕСТВ

Концентрация вещества – физическая величина (размерная или безразмерная), определяющая количественный состав смеси, раствора или расплава.

Для химика умение рассчитывать концентрации веществ является обязательным, т.к. многие химические процессы протекают в сложных системах, включающих два и более различных веществ. Одним из параметров, позволяющих управлять этими процессами, является концентрация, определяющая соотношение между веществами в системе.

Чаще всего химикам приходится иметь дело с растворами (жидкими или газообразными), в которых обычно выделяют вещество-растворитель, в котором находится растворенное вещество.

#### 3.1. Способы выражения концентрации веществ в растворах

Для характеристики количественного соотношения между растворителем  $S$  (*solvent*) и растворенным веществом  $B$  в растворе наиболее часто используют следующие концентрации:

1. Молярная концентрация (молярность) вещества  $B$  (символ  $C_B$ , единица – моль · дм<sup>-3</sup>) представляет собой отношение количества растворенного вещества к объему раствора

$$C_B = \frac{n_B}{V_p}, \quad (3.1)$$

где  $n_B$  – количество вещества  $B$ ;  $V_p$  – объем раствора.

2. Молярная концентрация эквивалентов (нормальность) вещества  $B$  (символ  $C\left(\frac{1}{z}B\right)$ , единица – моль · дм<sup>-3</sup>) равна отношению количества вещества эквивалентов  $B$  к объему раствора

$$C\left(\frac{1}{z}B\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}B\right)}{V_p}, \quad (3.2)$$

где  $n\left(\frac{1}{z}B\right)$  – количество вещества эквивалентов  $B$ ,  $V_p$  – объем раствора,

$z$  – эквивалентное число ( $\frac{1}{z}$  – фактор эквивалентности).

Сокращенное обозначение единицы молярной концентрации – «М» (единица – моль · дм<sup>-3</sup>), молярной концентрации эквивалентов – «н» (единица – моль<sub>эк.</sub> · дм<sup>-3</sup>).

*Примеры:*

1)  $C(H_2SO_4) = 1$  моль/дм<sup>3</sup> или 1 М – одномолярный или молярный раствор серной кислоты;

2)  $C(H_2SO_4) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup> или 0,1 М – децимолярный раствор серной кислоты;

3)  $C(H_2SO_4) = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup> или 0,01 М – сантимольный раствор серной кислоты;

4)  $C(H_2SO_4) = 2$  моль/дм<sup>3</sup> или 2 М – двумольный раствор серной кислоты;

5)  $C(H_2SO_4) = 0,2$  моль/дм<sup>3</sup> или 0,2 М – двудецимолярный раствор серной кислоты;

6)  $C(H_2SO_4) = 0,02$  моль/дм<sup>3</sup> или 0,02 М – двусантимольный раствор серной кислоты;

7)  $C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 1$  моль/дм<sup>3</sup> или 1 н – однонормальный раствор серной кислоты;

8)  $C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup> или 0,1 н – децинормальный раствор серной кислоты;

9)  $C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup> или 0,01 н – сантинормальный раствор серной кислоты;

10)  $C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 5$  моль/дм<sup>3</sup> или 5 н – пятинормальный раствор серной кислоты;

11)  $C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 0,5$  моль/дм<sup>3</sup> или 0,5 н – пятидецинормальный раствор серной кислоты;

12)  $C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 0,05$  моль/дм<sup>3</sup> или 0,05 н – пятисантинормальный раствор серной кислоты.

3. *Моляльность вещества B в растворе* (символ  $C_m(B)$ , единица – моль/кг) – это количество растворенного вещества B, деленное на массу растворителя (в кг)

$$C_m(B) = \frac{n_B}{m_S}, \quad (3.3)$$

где  $m_S$  – масса растворителя, кг.

4. *Титр раствора вещества B* (символ  $T$ , единица – г/см<sup>3</sup>) – концентрация стандартного раствора, равная массе вещества B ( $m_B$ ), содержащегося в 1 см<sup>3</sup> раствора

$$T_B = \frac{m_B}{V_p}. \quad (3.4)$$

5. *Массовая доля растворенного вещества B* (символ  $\omega_B$ , безразмерная величина) равна отношению массы растворенного вещества B к массе раствора ( $m_p$ )

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_p} = \frac{m_B}{V_p \cdot \rho}, \quad (3.5)$$

где  $\rho$  – плотность раствора.

6. *Молярная доля вещества B* (символ  $X_B$ , безразмерная величина) равна отношению количества этого вещества ( $n_B$ ) к суммарному количеству веществ, входящих в состав раствора, включая растворитель

$$X_B = \frac{n_B}{n_B + n_S}, \quad (3.6)$$

где  $n_S$  – количество вещества растворителя.

Сумма молярных долей всех веществ раствора равна единице.

7. *Объемная доля растворенного вещества B* (символ  $\phi_B$ , безразмерная величина) равна отношению объема растворенного вещества ( $V_B$ ) к объему раствора ( $V_p$ )

$$\phi_B = \frac{V_B}{V_p}. \quad (3.7)$$

Для газовых смесей

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}; \quad \phi_i = \frac{V_i}{\sum V_i}, \quad (3.8)$$

где  $n_i$  и  $V_i$  – количество вещества и объем  $i$ -того компонента газовой смеси.

8. Массовая концентрация вещества  $B$  (символ  $\gamma_B$ , единица –  $\text{кг/м}^3$ ) равна массе растворенного вещества  $B$  ( $m_B$ ), деленной на объем раствора ( $V_p$ )

$$\gamma_B = \frac{m_B}{V_p}. \quad (3.9)$$

### 3.2. Вывод формул для пересчета концентрации

В связи с тем, что в настоящее время обработка результатов научного эксперимента, любые технологические расчеты проводятся с использованием современной вычислительной техники, возникла необходимость выражать взаимосвязь между различными параметрами с помощью формул. Это позволяет создавать универсальные программы для любых расчетов.

Так как на практике часто необходимо производить переход от одного типа концентрации к другому, студент должен уметь выводить формулы для таких переходов.

Рассмотрим вывод наиболее важных формул для перехода от одной концентрации к другой:

1. Известна массовая доля вещества  $B$  в растворе. Рассчитать молярную долю вещества  $B$ .

Решим систему из 4-х уравнений:

$$\begin{aligned} \omega_B &= \frac{m_B}{m_B + m_S}; & n_B &= \frac{m_B}{M_B}; \\ X_B &= \frac{n_B}{n_B + n_S}; & n_S &= \frac{m_S}{M_S}; \end{aligned}$$

Выразим  $m_B$  через  $n_B$ , а  $m_S$  через  $n_S$

$$m_B = n_B \cdot M_B; \quad m_S = n_S \cdot M_S.$$

Тогда

$$\omega_B = \frac{n_B \cdot M_B}{n_B \cdot M_B + n_S \cdot M_S} = \frac{1}{1 + \frac{n_S}{n_B} \cdot \frac{M_S}{M_B}},$$

отсюда

$$\frac{n_S}{n_B} = \frac{M_B}{M_S} \left( \frac{1}{\omega_B} - 1 \right).$$

Подставим это выражение в формулу для расчета  $X_B$

$$X_B = \frac{n_B}{n_B + n_S} = \frac{1}{1 + \frac{n_S}{n_B}} = \frac{1}{1 + \frac{M_B}{M_S} \left( \frac{1}{\omega_B} - 1 \right)} = \frac{M_S \cdot \omega_B}{M_S \cdot \omega_B + M_B(1 - \omega_B)}.$$

Проверим правильность вывода, подставив единицы измерения физических величин в полученную формулу

$$\frac{[\text{КГ/МОЛЬ}]}{[\text{КГ/МОЛЬ}] - [\text{КГ/МОЛЬ}]} = \frac{[\text{КГ/МОЛЬ}]}{[\text{КГ/МОЛЬ}]} = [ \quad ].$$

2. Известна молярная концентрация раствора. Необходимо рассчитать моляльность этого раствора.

Решим систему уравнений:

$$C_B = \frac{n_B}{V_p}; \quad C_m = \frac{n_B}{m_S}; \quad V_p = \frac{m_p}{\rho};$$

Так как  $m_p = m_B + m_S = n_B \cdot M_B + m_S$ , а  $V_p = \frac{m_p}{\rho}$ , получим

$$C_B = \frac{n_B}{V_p} = \frac{n_B \cdot \rho}{n_B \cdot M_B + m_S}.$$

Отсюда

$$m_S = \frac{n_B \cdot \rho - C_B \cdot n_B \cdot M_B}{C_B}$$

$$\text{и } C_m = \frac{n_B}{m_S} = \frac{n_B \cdot C_B}{n_B \cdot \rho - C_B \cdot n_B \cdot M_B} = \frac{C_B}{\rho - C_B \cdot M_B}.$$

Проверим правильность полученной формулы

$$\frac{[\text{МОЛЬ/ДМ}^3]}{[\text{КГ/ДМ}^3]} - \frac{[\text{МОЛЬ/ДМ}^3]}{[\text{МОЛЬ/ДМ}^3]} \cdot [\text{КГ/МОЛЬ}] = \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \right].$$

3. Известна массовая доля вещества  $B$  в растворе. Рассчитать молярную концентрацию вещества  $B$ .

Решим систему уравнений

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_p}; \quad C_B = \frac{n_B}{V_p}; \quad n_B = \frac{m_B}{M_B}; \quad \rho = \frac{m_p}{V_p}.$$

Получим

$$\omega_B = \frac{n_B \cdot M_B}{V_p \cdot \rho} = C_B \cdot \frac{M_B}{\rho} \quad \text{или} \quad C_B = \frac{\omega_B \cdot \rho}{M_B};$$

Проверим правильность полученной формулы

$$\frac{[\text{кг/дм}^3]}{[\text{кг/моль}]} = \frac{[\text{моль}]}{[\text{дм}^3]}$$

4. Известна массовая доля вещества  $B$  в растворе. Определить молярность вещества  $B$ .

Решим систему уравнений

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_B + m_S}; \quad C_m = \frac{n_B}{m_S}; \quad n_B = \frac{m_B}{M_B}.$$

Получим

$$\omega_B = \frac{n_B \cdot M_B}{n_B \cdot M_B + m_S} = \frac{1}{1 + \frac{m_S}{n_B \cdot M_B}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{C_m \cdot M_B}},$$

отсюда

$$C_m = \frac{\omega_B}{(1 - \omega_B) \cdot M_B}.$$

Проверим правильность полученной формулы

$$\frac{1}{[\text{кг/моль}]} = \left[ \frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right].$$

5. Известна молярная концентрация вещества  $B$  в растворе. Определить молярную концентрацию эквивалентов вещества  $B$ .

Решим систему уравнений

$$C_B = \frac{n_B}{V_p}; \quad C\left(\frac{1}{z}B\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}B\right)}{V_p}; \quad n\left(\frac{1}{z}B\right) = z_B \cdot n_B.$$

Получим

$$C\left(\frac{1}{z}B\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}B\right)}{V_p} = \frac{z_B \cdot n_B}{V_p} = z_B \cdot C_B$$

6. Известна молярная доля вещества  $B$  в растворе. Определить молярную концентрацию вещества  $B$ .

Решим систему уравнений

$$X_B = \frac{n_B}{n_B + n_S}; \quad C_B = \frac{n_B}{V_p}; \quad \rho = \frac{m_p}{V_p}; \quad m_p = m_B + m_S.$$

Получим

$$X_B = \frac{1}{1 + \frac{n_S}{n_B}}; \quad \frac{n_S}{n_B} = \frac{1 - X_B}{X_B};$$

$$C_B = \frac{n_B \cdot \rho}{m_p} = \frac{n_B \cdot \rho}{m_B + m_S} = \frac{n_B \cdot \rho}{n_B \cdot M_B + n_S \cdot M_S} = \frac{\rho}{M_B + \frac{n_S}{n_B} \cdot M_S} = \frac{\rho}{M_B + \left(\frac{1 - X_B}{X_B}\right) \cdot M_S}.$$

Проверим правильность полученной формулы

$$\frac{\left[\frac{\text{кг}}{\text{дм}^3}\right]}{\left[\frac{\text{кг}}{\text{моль}}\right] - \left[\frac{\text{кг}}{\text{моль}}\right]} = \frac{\left[\frac{\text{кг}}{\text{дм}^3}\right]}{\left[\frac{\text{кг}}{\text{моль}}\right]} = \left[\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}\right].$$

7. Известна молярная доля вещества  $B$  в растворе. Определить молярность раствора.

Решим систему уравнений

$$X_B = \frac{n_B}{n_B + n_S}; \quad C_m(B) = \frac{n_B}{m_S}; \quad n_S = \frac{m_S}{M_S};$$

Получим

$$X_B = \frac{n_B}{n_B + \frac{m_S}{M_S}} = \frac{1}{1 + \frac{m_S}{n_B} \cdot \frac{1}{M_S}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{C_m \cdot M_S}};$$

$$C_m(B) = \frac{X_B}{(1 - X_B) \cdot M_S}.$$

Проверим правильность формулы

$$\frac{1}{\left[\frac{\text{кг}}{\text{моль}}\right]} = \left[\frac{\text{моль}}{\text{кг}}\right].$$

8. Известна массовая концентрация вещества  $B$  в растворе. Определить массовую долю вещества  $B$  в этом растворе.

Решим систему уравнений

$$\gamma_B = \frac{m_B}{V_p}; \quad \omega = \frac{m_B}{m_p}; \quad \rho = \frac{m_p}{V_p}.$$

Получим

$$\gamma_B = \frac{m_B}{V_p} = \frac{m_B \cdot \rho}{m_p} = \omega_B \cdot \rho.$$

Проверим правильность формулы

$$\left[ \frac{\text{г}}{\text{дм}^3} \right] = \left[ \frac{\text{г}}{\text{дм}^3} \right].$$

9. Известна массовая концентрация вещества  $B$  в растворе. Определить молярную долю вещества  $B$  в этом растворе.

Решим систему уравнений

$$\gamma_B = \frac{m_B}{V_p}; \quad X_B = \frac{n_B}{n_B + n_S}; \quad \rho = \frac{m_p}{V_p}; \quad n_B = \frac{m_B}{M_B}; \quad n_S = \frac{m_S}{M_S}.$$

Получим

$$\gamma_B = \frac{m_B}{V_p} = \frac{n_B \cdot M_B \cdot \rho}{m_B + m_S} = \frac{n_B \cdot M_B \cdot \rho}{n_B \cdot M_B + n_S \cdot M_S} = \frac{\rho}{1 + \frac{n_S}{n_B} \cdot \frac{M_S}{M_B}} = \frac{\rho}{1 + \left( \frac{1 - X_B}{X_B} \right) \cdot \frac{M_S}{M_B}}.$$

Проверим правильность формулы

$$\frac{\left[ \frac{\text{г}}{\text{дм}^3} \right]}{\left[ \frac{\text{г}}{\text{моль}} \right]} = \left[ \frac{\text{г}}{\text{дм}^3} \right].$$

### 3.3. Алгоритмы решения задач, связанных с концентрациями веществ в растворах

Рассмотрим наиболее часто встречающиеся виды расчетов, связанные с концентрациями веществ в растворах и наиболее рациональные пути их проведения с использованием формул:

1. Для данного раствора вещества  $B$  необходимо произвести переход от одной концентрации к другой.

В этом случае необходимо вывести формулу пересчета концентрации, проверить правильность формулы, подставить в формулу необходимые численные значения согласно проведенному анализу размерностей.

**Пример 3.1.** Вычислить молярную концентрацию (молярность) и молярную концентрацию эквивалентов (нормальность)  $MgCl_2$  в его 61,4 %-ном растворе ( $\rho = 1,31 \text{ г/см}^3$ ).

**Решение.** Выводим формулу для пересчета массовой доли в молярность, решая систему уравнений

$$\omega = \frac{m_B}{m_p}; \quad C_B = \frac{n_B}{V_p}; \quad \rho = \frac{m_p}{V_p}; \quad n_B = \frac{m_B}{M_B};$$

$$C_B = \frac{n_B}{V_p} = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V_p} = \frac{m(B) \cdot \rho}{m_p \cdot M(B)} = \omega(B) \frac{\rho}{M(B)}.$$

Проверяем правильность формулы

$$\left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \right] = \frac{\left[ \frac{\text{КГ}}{\text{ДМ}^3} \right]}{\left[ \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}} \right]}.$$

Вычисляем молярную концентрацию (молярность)  $MgCl_2$  в растворе, учитывая, что  $\omega(MgCl_2) = 0,614$ ,  $M(MgCl_2) = 0,0950 \text{ кг/моль}$  и  $\rho = 1,31 \text{ кг/дм}^3$ , по формуле

$$C(MgCl_2) = \omega(MgCl_2) \frac{\rho}{M(MgCl_2)} = \frac{0,614 \cdot 1,31}{0,0950} = 8,47 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}.$$

Связь между  $C(B)$  и  $C\left(\frac{1}{z_B} B\right)$  определяется формулой

$$C\left(\frac{1}{z_B} B\right) = z_B \cdot C(B).$$

Тогда

$$C\left(\frac{1}{2} MgCl_2\right) = 2 \cdot C(MgCl_2) = 2 \cdot 8,47 = 16,9 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}.$$

**Ответ:**  $C(MgCl_2) = 8,47 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$ ;  $C\left(\frac{1}{2} MgCl_2\right) = 16,9 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$ .

2. Из раствора вещества  $B$  с известной концентрацией необходимо приготовить новый раствор путем разбавления водой или упариванием воды.

В этом случае необходимо помнить, что масса растворенного вещества  $B$  и его количество не изменится при разбавлении или упаривании раствора ( $m_B = const$ ;  $n_B = const$ ). Изменяется масса раствора, его плотность и объем.

Обозначим массу исходного раствора вещества  $B - m_p^0(B)$ , а массу полученного раствора –  $m_p(B)$ , соответственно объем  $V_p^0$  и  $V_p$ , плотность  $\rho^0$  и  $\rho$ . Необходимо также помнить, что объем *не является аддитивной величиной*, т.к. плотность раствора при разбавлении или упаривании изменяется.

При разбавлении раствора

$$m_p(B) = m_p^0(B) + m(H_2O)$$

$$V_p = V_p^0 + V(H_2O) \pm \Delta V,$$

где  $m(H_2O)$  – масса добавленной воды,  $V(H_2O)$  – объем добавленной воды;  $\Delta V$  – изменение объема раствора вследствие сжатия или расширения при смешивании (объемный эффект процесса смешивания).

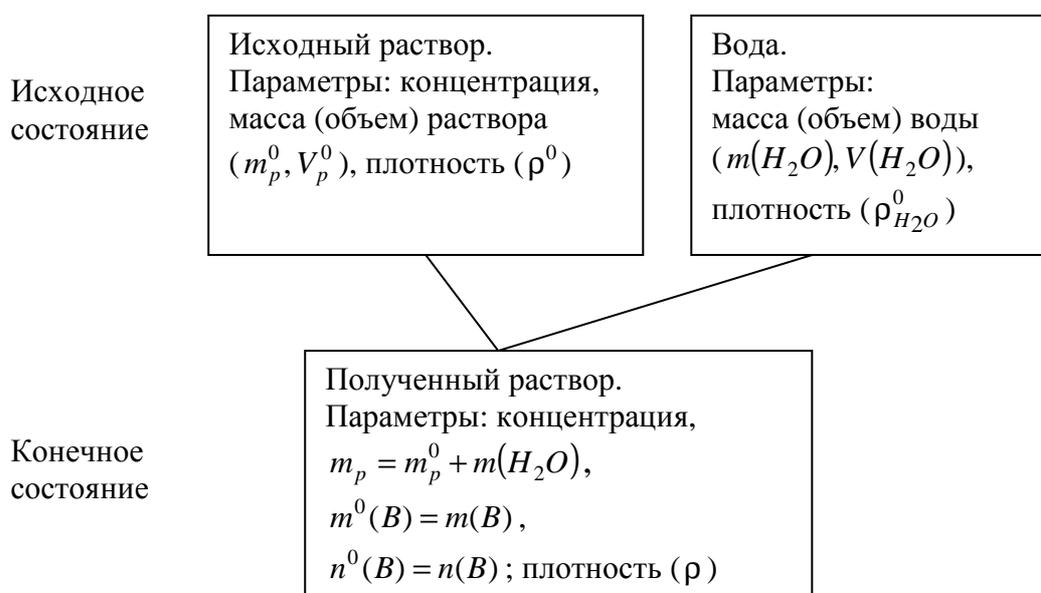
При упаривании раствора

$$m_p(B) = m_p^0(B) - m(H_2O)$$

$$V_p = V_p^0 - V(H_2O) \pm \Delta V,$$

где  $m(H_2O)$  – масса испарившейся воды,  $V(H_2O)$  – объем испарившейся воды;  $\Delta V$  – объемный эффект.

Составим графическую схему алгоритма решения задач рассмотренного типа.



Проиллюстрируем применение данного алгоритма на конкретных примерах.

**Пример 3.2.** К 950 г воды прибавили 50,0 см<sup>3</sup> 48,0 %-ного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ρ<sup>0</sup> = 1,38 г/см<sup>3</sup>). Вычислить массовую долю H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в полученном растворе.

**Решение.** Для исходного раствора известны: V<sub>p</sub><sup>0</sup> = 50,0 см<sup>3</sup>, ω<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 0,480; ρ<sup>0</sup> = 1,38 г/см<sup>3</sup>; m<sub>p</sub><sup>0</sup> = ρ<sup>0</sup> · V<sub>p</sub><sup>0</sup> = 50,0 · 1,38 = 69,0 г.

После прибавления воды масса раствора станет равной

$$m_p = m_p^0 + m_{H_2O} = 69,0 + 950 = 1019 \text{ г.}$$

Масса серной кислоты в исходном и полученном растворе равна

$$m^0(H_2SO_4) = \omega^0(H_2SO_4) \cdot m_p^0 = 0,480 \cdot 69,0 = 33,1 \text{ г} = m(H_2SO_4).$$

Тогда массовая доля H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в полученном после разбавления растворе равна

$$\omega(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{m_p(H_2SO_4)} = \frac{m^0(H_2SO_4)}{m_p^0 + m_{H_2O}} = \frac{33,1}{69,0 + 950} = 0,0325 \text{ или } 3,25 \%$$

**Ответ:** ω(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 0,0325 (3,25 %).

**Пример 3.3.** Сколько литров 2,50 %-ного раствора NaOH (ρ = 1,03 г/см<sup>3</sup>) можно приготовить из 80,0 см<sup>3</sup> 35,0 %-ного раствора (ρ<sup>0</sup> = 1,38 г/см<sup>3</sup>)?

**Решение.** Для исходного раствора

$$\omega^0(NaOH) = 0,350; V_p^0 = 80,0 \text{ см}^3; \rho^0 = 1,38 \text{ г/см}^3$$

$$m_p^0 = \rho^0 \cdot V_p^0 = 80,0 \cdot 1,38 = 110,4 \text{ г}$$

$$m^0(NaOH) = \omega^0(NaOH) \cdot m_p^0 = 0,350 \cdot 110,4 = 38,6 \text{ г.}$$

Дляготавливаемого раствора

$$m(NaOH) = m^0(NaOH) = 38,6 \text{ г}$$

$$\omega(NaOH) = 0,250 = \frac{m(NaOH)}{m_p} = \frac{38,6}{m_p},$$

отсюда получаем

$$m_p = \frac{m(NaOH)}{\omega} = \frac{38,6}{0,250} = 154,4 \text{ г.}$$

$$V_p^0 = \frac{m_p}{\rho} = \frac{154,4}{1,03} \approx 150 \text{ см}^3 \text{ или } 1,5 \text{ дм}^3$$

**Ответ:** 1,5 дм<sup>3</sup>.

3. Раствор вещества  $B$  готовят смешением двух растворов с известной концентрацией.

В этом случае масса и количество растворенного вещества в приготовленном растворе будут равны сумме масс и количеств растворенного вещества в первом и втором растворах соответственно

$$m(B) = m_1^0(B) + m_2^0(B)$$

$$n(B) = n_1^0(B) + n_2^0(B),$$

или в более простой форме

$$m(B) = m_1(B) + m_2(B)$$

$$n(B) = n_1(B) + n_2(B).$$

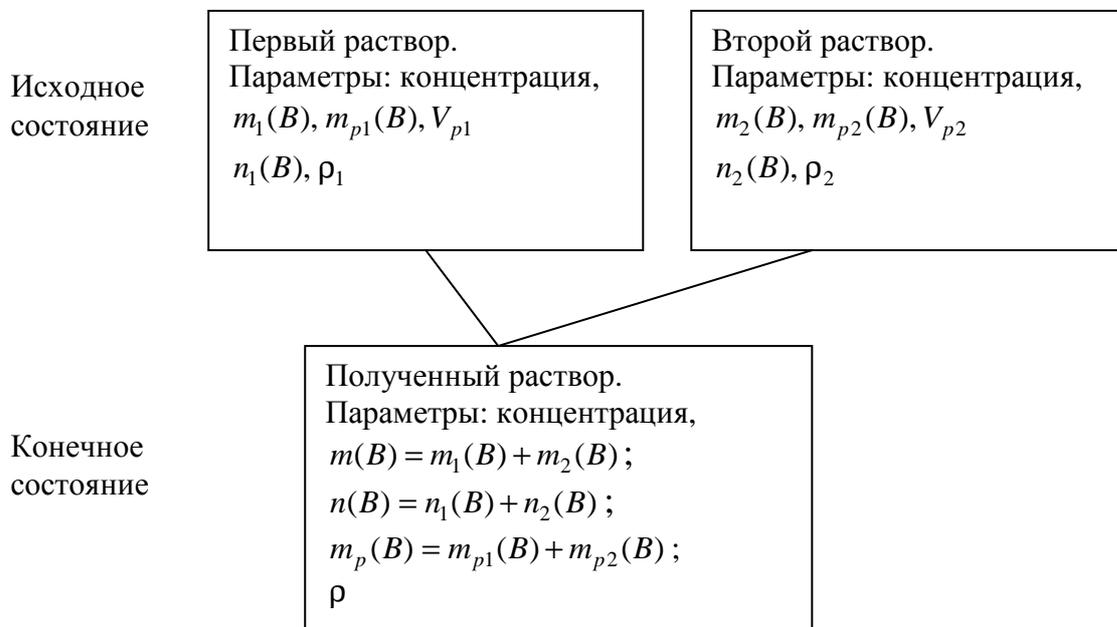
Соответственно масса и объем раствора будут равны

$$m_p = m_{p1} + m_{p2}$$

$$V_p = V_{p1} + V_{p2} \pm \Delta V.$$

Если  $\Delta V \approx 0$  (т.е. без учета объемного эффекта смешения), тогда  $V_p \approx V_{p1} + V_{p2}$ .

Составим графическую схему алгоритма решения задач данного типа



*Примечание:*  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — плотность соответственно первого и второго растворов;  $\rho$  — плотность полученного раствора.

**Пример 3.4.** Смешали  $300,0 \text{ см}^3$  27,1 %-ного раствора серной кислоты ( $\rho_1 = 1,195 \text{ г/см}^3$ ) и  $100,0 \text{ см}^3$  62,0 %-ного раствора серной кислоты ( $\rho_1 = 1,520 \text{ г/см}^3$ ). Определить массовую долю, молярность, нормальность и моляльность полученного раствора, если его плотность равна  $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$ .

**Решение.** Для первого раствора известны

$$V_{p1} = 300,0 \text{ см}^3; \omega_1(H_2SO_4) = 0,271; \rho_1 = 1,195 \text{ г/см}^3;$$

$$m_{p1} = 300,0 \cdot 1,195 = 358,5 \text{ г};$$

$$m_1(H_2SO_4) = \omega_1(H_2SO_4) \cdot m_{p1} = 0,271 \cdot 358,5 = 97,2 \text{ г}.$$

Для второго раствора

$$V_{p2} = 100,0 \text{ см}^3; \omega_2(H_2SO_4) = 0,620; \rho_2 = 1,520 \text{ г/см}^3;$$

$$m_{p2} = 100,0 \cdot 1,520 = 152,0 \text{ г};$$

$$m_2(H_2SO_4) = \omega_2(H_2SO_4) \cdot m_{p2} = 0,620 \cdot 152 = 94,2 \text{ г}.$$

После смешения растворов

$$m_p = m_{p1} + m_{p2} = 358,5 + 152,0 = 510,5 \text{ г};$$

$$m(H_2SO_4) = m_1(H_2SO_4) + m_2(H_2SO_4) = 97,2 + 94,2 = 191,4 \text{ г};$$

$$\omega = \frac{m(H_2SO_4)}{m_p} = \frac{191,4}{510,5} = 0,375 \text{ или } \omega(H_2SO_4) = 37,5 \%$$

Определяем молярность полученного раствора. Для этого выводим необходимую формулу, решая систему уравнений

$$\omega = \frac{m_B}{m_p}; \quad C_B = \frac{n_B}{V_p}; \quad \rho = \frac{m_p}{V_p}; \quad n_B = \frac{m_B}{M_B}.$$

Отсюда  $C_B = \omega_B \frac{\rho}{M_B}; \quad \left[ \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right] = \frac{\left[ \frac{\text{кг}}{\text{дм}^3} \right]}{\left[ \frac{\text{кг}}{\text{моль}} \right]}$ ;

$$C(H_2SO_4) = 0,375 \cdot \frac{1,28}{98,0 \cdot 10^{-3}} = 4,90 \text{ моль/дм}^3$$

Определяем нормальность полученного раствора, учитывая что  $z(H_2SO_4) = 2$

$$C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = z \cdot C(H_2SO_4) = 2 \cdot 4,90 = 9,80 \text{ моль/дм}^3.$$

Вычисляем моляльность полученного раствора. Решая систему уравнений

$$C_m(B) = \frac{n_B}{m_S}; \quad \omega_B = \frac{m_B}{m_B + m_S}; \quad n_B = \frac{m_B}{M_B},$$

получаем

$$C_m(B) = \frac{\omega_B}{(1 - \omega_B) \cdot M_B}; \quad \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \right] = \frac{1}{[\text{КГ/МОЛЬ}]};$$

$$C_m(H_2SO_4) = \frac{0,375}{(1 - 0,375) \cdot 98,0 \cdot 10^{-3}} = \frac{0,375}{0,0612} = 6,13 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$$

**Ответ:**  $\omega(H_2SO_4) = 0,375$  (37,5 %);  $C(H_2SO_4) = 4,90 \text{ М}$ ;

$$C\left(\frac{1}{2} H_2SO_4\right) = 9,80 \text{ н}; \quad C_m(H_2SO_4) = 6,13 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}.$$

**Пример 3.5.** К какому объему 0,200 н раствора аммиака следует добавить 20,0 см<sup>3</sup> 35,0 %-ного раствора NH<sub>3</sub> ( $\rho = 0,880 \text{ г/см}^3$ ) для получения 0,500 н раствора?

**Решение.** Для первого раствора известна только молярная концентрация эквивалентов  $C_1\left(\frac{1}{1} NH_3\right) = 0,200 \text{ моль/дм}^3$  и неизвестен объем  $V_{p1} = ?$

В этом случае

$$n_1\left(\frac{1}{1} NH_3\right) = C_1\left(\frac{1}{1} NH_3\right) \cdot V_{p1} = 0,200 \cdot V_{p1}.$$

Для второго раствора известны

$$V_{p2} = 20,0 \text{ см}^3; \quad \omega_2(NH_3) = 0,350; \quad \rho_2 = 0,880 \text{ г/см}^3.$$

Определим  $n_2\left(\frac{1}{1} NH_3\right)$ , решая систему уравнений

$$\omega = \frac{m_B}{m_p}; \quad \rho = \frac{m_p}{V_p}; \quad n\left(\frac{1}{z} B\right) = \frac{m_B}{M\left(\frac{1}{z} B\right)}; \quad \omega_B = \frac{n\left(\frac{1}{z} B\right) \cdot M\left(\frac{1}{z} B\right)}{V_p \cdot \rho};$$

$$n\left(\frac{1}{z} B\right) = \frac{\omega_B \cdot V_p \cdot \rho}{M\left(\frac{1}{z} B\right)}.$$

Тогда, учитывая, что  $M(NH_3) = 17,0$  г/моль и  $z(NH_3) = 1$ ,

$$n_2\left(\frac{1}{1}NH_3\right) = \frac{\omega_2(NH_3) \cdot V_{p2} \cdot \rho}{M\left(\frac{1}{1}NH_3\right)} = \frac{0,350 \cdot 20,0 \cdot 0,880}{17,0} = 0,362 \text{ моль};$$

После смешения двух растворов получен 0,500 н раствор аммиака. Так как в условии задачи отсутствуют необходимые для точного расчета значения  $\rho_1$  и  $\rho$ , предположим, что  $\Delta V \approx 0$ , тогда  $V_p \approx V_{p1} + V_{p2}$ .

В этом растворе содержится

$$n\left(\frac{1}{1}NH_3\right) = n_1\left(\frac{1}{1}NH_3\right) + n_2\left(\frac{1}{1}NH_3\right).$$

Тогда нормальность полученного раствора будет равна

$$C_1\left(\frac{1}{1}NH_3\right) = \frac{n\left(\frac{1}{1}NH_3\right)}{V_p} = \frac{n_1\left(\frac{1}{1}NH_3\right) + n_2\left(\frac{1}{1}NH_3\right)}{V_{p1} + V_{p2}} = \frac{0,200V_{p1} + 0,362}{V_{p1} + 0,0200} = 0,500$$

Отсюда  $V_{p1} = 1,17$  дм<sup>3</sup>.

**Ответ:** 1,17 дм<sup>3</sup>.

*4. Применение правила смешения при приготовлении растворов с заданной концентрацией.*

Для упрощения расчетов в случае приготовления растворов заданной концентрации (в массовых долях) путем разбавления растворителем или смешения двух растворов можно использовать математическое выражение правила смешения (формула (2.5)), записанное в следующем виде

$$\frac{m'_p}{m''_p} = \frac{\omega_B - \omega''_B}{\omega'_B - \omega_B} \quad (3.10)$$

или

$$\frac{m'_p}{m_{H_2O}} = \frac{\omega_B}{\omega'_B - \omega_B}, \quad (3.11)$$

где  $m'_p$  и  $m''_p$  – массы первого и второго растворов;  $\omega'_B$  и  $\omega''_B$  – массовые доли вещества  $B$  в первом и во втором растворах;  $\omega_B$  – массовая доля вещества  $B$  в приготовляемом растворе;  $m_{H_2O}$  – масса воды, необходимая для разбавления раствора.

С помощью формул (3.10) и (3.11) можно определить, в каком массовом соотношении необходимо взять исходные растворы или исходный раствор и воду для приготовления раствора с заданной концентрацией.

**Пример 3.6.** В каком массовом соотношении необходимо взять 15,0 %-ный и 80,0 %-ный растворы  $NaCl$  для приготовления 30,0 %-ного раствора.

**Решение.** Обозначим массу 15,0 %-ного раствора  $NaCl$   $m'_p$ , а массу 80,0 %-ного –  $m''_p$ ; массовые доли  $NaCl$  в них соответственно –  $\omega'_B$  и  $\omega''_B$ , а в 30,0 %-ном растворе –  $\omega_B$ . По формуле (3.10) находим

$$\frac{m'_p}{m''_p} = \frac{\omega_B - \omega''_B}{\omega'_B - \omega_B} = \frac{0,300 - 0,800}{0,150 - 0,300} = \frac{-0,500}{-0,150} = \frac{10,0}{3,00}.$$

Таким образом, для приготовления 30,0 %-ного раствора  $NaCl$  необходимо взять на 10 массовых частей 15,0 %-ного раствора и 3 массовые части 80,0 %-ного раствора этой соли.

**Ответ:** 10 : 3.

**Пример 3.7.** Определите массу воды, которую необходимо прибавить к 5,00 кг 20,0 %-ного раствора  $KOH$  для получения 12,0 %-ного раствора.

**Решение.** Воспользуемся для нахождения массы воды формулой (3.11), считая, что  $\omega'_B = 0,200$ ,  $\omega_B = 0,120$ ,  $m'_p = 5,000$  кг. Тогда

$$\frac{5,00}{m_{H_2O}} = \frac{0,120}{0,200 - 0,120} = \frac{3,00}{2,00}.$$

Отсюда

$$m_{H_2O} = \frac{5,00 \cdot 2,00}{3,00} = 3,33 \text{ кг}$$

**Ответ:** 3,33 кг.

**Пример 3.8.** Какую массу 10,0 %-ного раствора  $NaOH$  необходимо прибавить к 500 г 60,0 %-ного раствора для получения 30,0 %-ного раствора?

**Решение.** Для расчетов воспользуемся формулой (3.10), считая, что  $m''_p = 500$  г,  $\omega''_B = 0,600$ ,  $\omega'_B = 0,100$ ,  $\omega_B = 0,300$ . Тогда

$$\frac{m'_p}{m''_p} = \frac{\omega_B - \omega''_B}{\omega'_B - \omega_B} = \frac{0,300 - 0,600}{0,100 - 0,300} = \frac{m'_p}{500} = \frac{3,00}{2,00}.$$

Отсюда получаем

$$m'_p = \frac{500 \cdot 3,00}{2,00} = 750 \text{ г.}$$

Следовательно, для приготовления 30,0 %-ного раствора  $\text{NaOH}$  необходимо к 500 г 60,0 %-ного раствора прибавить 750 г 10,0 %-ного раствора.

**Ответ:** 750 г.

### ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. К 100,0 см<sup>3</sup> 96,0 %-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,840$  кг/дм<sup>3</sup>) прибавили 400,0 см<sup>3</sup> воды. Плотность полученного раствора равна 1,225 кг/дм<sup>3</sup>. Чему равна массовая доля  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и молярная концентрация эквивалентов (нормальность)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  этого раствора. *Ответ:* 30,3 %; 7,57 н.

2. Смешали 100,0 см<sup>3</sup> 50,0 %-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,400$  кг/дм<sup>3</sup>) и 100,0 см<sup>3</sup> 10,0 %-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,070$  кг/дм<sup>3</sup>). Смесь разбавили водой до 3,00 дм<sup>3</sup>. Определите молярную концентрацию эквивалентов (нормальность) полученного раствора. *Ответ:* 0,55 н.

3. До какого объема следует упарить 3,50 дм<sup>3</sup> 0,0400 н раствора  $\text{KOH}$  для получения 0,100 н раствора? *Ответ:* 1,4 дм<sup>3</sup>.

4. Вычислить молярную концентрацию (молярность), молярную концентрацию эквивалентов (нормальность) и моляльность 40,0 %-ного раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\rho = 1,250$  кг/дм<sup>3</sup>).

5. Какой объем 40,0 %-ного раствора азотной кислоты ( $\rho = 1,245$  кг/дм<sup>3</sup>) необходимо прибавить к 500,0 см<sup>3</sup> ее раствора, содержащего 0,0280 молярной доли кислоты ( $\rho = 1,050$  кг/дм<sup>3</sup>), чтобы получить 20,0 %-ный раствор? *Ответ:* 0,228 дм<sup>3</sup>.

6. Какой объем 98,0 %-ного раствора серной кислоты ( $\rho = 1,836$  кг/дм<sup>3</sup>) необходимо взять для приготовления 500,0 см<sup>3</sup> 1,00 н раствора? *Ответ:* 13,6 см<sup>3</sup>.

7. Какой объем 10,0 %-ного раствора соляной кислоты ( $\rho = 1,050$  кг/дм<sup>3</sup>) потребуется для нейтрализации  $\text{NaOH}$ , содержащегося в 100,0 см<sup>3</sup> 2,00 %-ного раствора ( $\rho = 1,022$  кг/дм<sup>3</sup>)? *Ответ:* 17,7 см<sup>3</sup>.

8. К  $20,0 \text{ см}^3$   $16,0 \%$ -ного раствора сульфата марганца (II) ( $\rho = 1,170 \text{ кг/дм}^3$ ) прибавили  $20,0 \text{ см}^3$   $10,0 \%$ -ного раствора гидроксида калия ( $\rho = 1,080 \text{ кг/дм}^3$ ). Какое вещество взято в избытке и сколько его останется после реакции? *Ответ:*  $0,855 \text{ г}$ .

9. Определить массовую долю  $\text{CuSO}_4$  в растворе, полученном при растворении  $50,00 \text{ г}$  медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в  $450,0 \text{ г}$  воды. Чему равна молярность  $\text{CuSO}_4$  в полученном растворе? Рассчитайте молярную долю  $\text{CuSO}_4$  в этом растворе. *Ответ:*  $6,4 \%$ ;  $0,427 \text{ моль/кг}$ ;  $0,77 \%$ .

10. Какой объем раствора ортофосфорной кислоты с массовой долей  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $36,0 \%$  ( $\rho = 1,216 \text{ кг/дм}^3$ ) требуется для приготовления  $13,0 \text{ дм}^3$   $0,150 \text{ н}$  раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ? *Ответ:*  $0,145 \text{ дм}^3$ .

11. В каких соотношениях надо смешать растворы серной кислоты с массовой долей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соответственно  $90,0 \%$  и  $8,00 \%$ , чтобы приготовить раствор с массовой долей  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $49,0 \%$ ? *Ответ:*  $1 : 1$ .

12. Смешали  $100,0 \text{ см}^3$   $10,0 \%$ -ного раствора гидроксида калия ( $\rho = 1,080 \text{ кг/дм}^3$ ) и  $200,0 \text{ см}^3$   $20,0 \%$ -ного раствора гидроксида натрия ( $\rho = 1,220 \text{ кг/дм}^3$ ). Вычислить молярную долю каждого гидроксида в полученном растворе. *Ответ:*  $1,1 \%$   $\text{KOH}$ ;  $6,9 \%$   $\text{NaOH}$ .

13. Каким объемом  $4,00 \text{ н}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  можно полностью разложить  $0,650 \text{ дм}^3$   $20,0 \%$ -ного раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $\rho = 1,189 \text{ кг/дм}^3$ )? Какой объем займет выделившийся газ при н.у.? *Ответ:*  $0,56 \text{ дм}^3$ ;  $25,1 \text{ дм}^3$ .

14. Какой объем  $0,100 \text{ н}$  раствора  $\text{NaOH}$  необходим для нейтрализации  $10,0 \text{ см}^3$   $20,0 \%$ -ного раствора  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,100 \text{ кг/дм}^3$ ) и  $10,0 \text{ см}^3$   $20,0 \%$ -ного раствора серной кислоты ( $\rho = 1,143 \text{ кг/дм}^3$ )? *Ответ:*  $1,07 \text{ дм}^3$ .

15. Какой объем  $0,500 \text{ М}$  раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  требуется для реакции с  $0,0300 \text{ дм}^3$   $0,150 \text{ М}$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ? *Ответ:*  $6 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3$ .

16. Смешали  $3,00 \text{ см}^3$   $0,10 \text{ М}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  с  $2,00 \text{ см}^3$   $9,00 \%$ -ного раствора той же кислоты ( $\rho = 1,050 \text{ кг/дм}^3$ ). Вычислить молярную концентрацию эквивалентов (нормальность) полученного раствора. Какой объем  $0,100 \text{ н}$

$NaOH$  необходим для полной нейтрализации кислоты в полученном растворе? *Ответ:* 1,34 н; 67 см<sup>3</sup>.

17. К 250,0 см<sup>3</sup> 16,0 %-ного раствора  $K_2CO_3$  ( $\rho = 1,149$  кг/дм<sup>3</sup>) добавили 300,0 см<sup>3</sup> 6,00 %-ного раствора  $H_2SO_4$  (). Какой объем 3,00 н  $HCl$  потребуется для взаимодействия с оставшимся карбонатом калия? *Ответ:* 94,7 см<sup>3</sup>.

18. В каком отношении масс необходимо взять 30,0 %-ный и 5,00 %-ный растворы  $KNO_3$ , чтобы получить 10,0 %-ный его раствор?

19. Какую массу воды нужно прибавить к 1000 г 50,0 %-ного раствора  $NH_4Cl$ , чтобы получить 10,0 %-ный раствор?

20. Какую массу 98,0 %-ного раствора  $H_2SO_4$  необходимо прибавить к 300 г ее 40,0 %-ного раствора для получения 60,0 %-ного раствора?

## 4. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Так как свойства веществ определяются атомным составом и строением молекул или кристаллов, понимание химических процессов невозможно без знания основ теории строения молекул и химической связи.

В первой части учебно-методического комплекса «Теоретические основы химии» представлен необходимый теоретический материал по теме «Строение молекул и химическая связь», поэтому при рассмотрении алгоритмов решения задач и ответов на вопросы необходимо знание этого материала.

Рассмотрим наиболее типичные алгоритмы выполнения заданий по данной теме.

*Первый тип заданий:* составить энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей (МО) для гомоядерных молекул и ионов, определить порядок связи и магнитные свойства частицы.

Для этого необходимо:

а) написать электронную формулу для атома химического элемента, образующего гомоядерную частицу;

б) выяснить энергетическое различие s- и p-орбиталей внешнего электронного слоя (уровня)  $\Delta E_{s-p}$  (см. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1998. – С. 293, табл. 9);

в) в зависимости от величины  $\Delta E_{s-p}$  необходимо выбрать вид энергетической диаграммы, представленной в первой части УМК, рис. 4.7 (а, б).

г) распределить имеющиеся электроны по молекулярным орбиталям в порядке возрастания их энергии и в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда;

д) определить порядок связи;

е) определить магнитные свойства частицы, учитывая, что наличие непарных электронов обуславливает парамагнитные свойства; если все электроны спарены, то частица обладает диамагнитными свойствами.

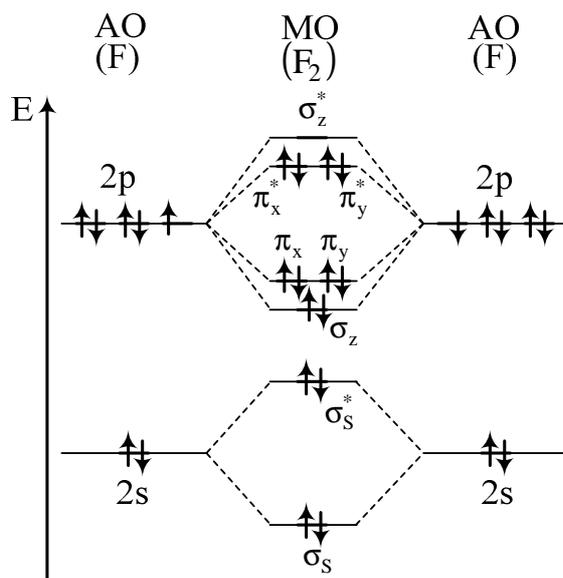
**Пример 4.1.** Составить энергетические диаграммы МО для частиц  $F_2$ ,  $F_2^+$  и  $F_2^-$ , рассчитать порядок связи и указать магнитные свойства каждой из них. Сравнить устойчивость частиц.

**Решение.** Электронная формула атома фтора  $1s^2 2s^2 p^5$ , т.е. валентными являются 2s- и 2p-орбитали, на которых находится семь электронов. Энергетическое различие s- и p-орбиталей велико, т.к. фтор находится

в конце периода. Поэтому последовательность расположения молекулярных орбиталей в энергетической диаграмме частиц  $F_2$ ,  $F_2^+$  и  $F_2^-$  будет соответствовать рис. 4.7а (часть 1 УМК).

Для упрощения энергетической диаграммы молекулярных орбиталей при ее составлении обычно учитывают только валентные атомные орбитали, т.к. вклад АО предыдущих электронных слоев крайне незначителен.

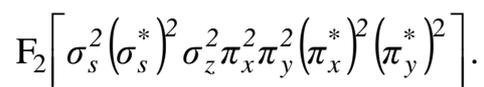
Таким образом, для молекулы  $F_2$  энергетическая диаграмма МО имеет следующий вид:



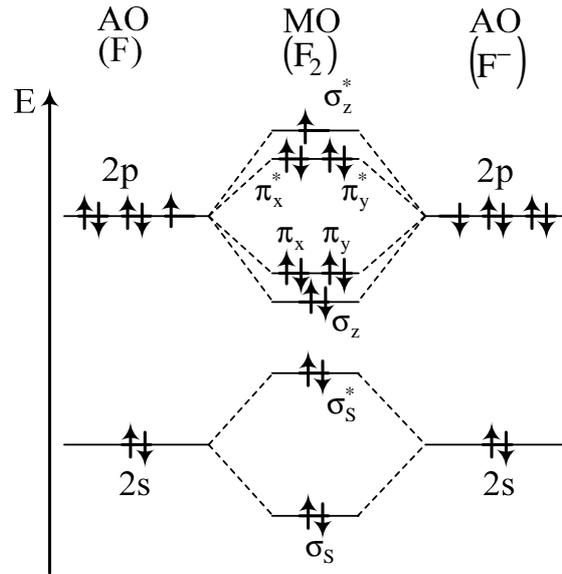
Порядок связи (ПС) в молекуле  $F_2$  равен

$$ПС = \frac{8 - 6}{2} = 1.$$

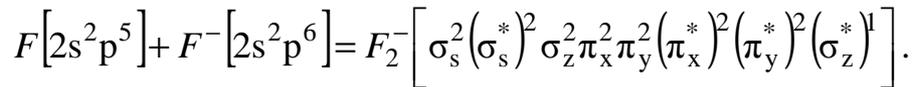
Так как в молекуле  $F_2$  нет непарных электронов, она обладает диамагнитными свойствами. Электронную конфигурацию молекулы  $F_2$  с помощью молекулярных орбиталей можно представить в следующем виде:



В ионе  $F_2^-$  количество электронов больше на один по сравнению с молекулой  $F_2$ . Этот электрон будет расположен на молекулярной орбитали  $\sigma_z^*$  (см. энергетическую диаграмму МО молекулы  $F_2$ ), т.к. предыдущие орбитали уже заняты:



Образование иона  $F_2^-$  можно представить схемой



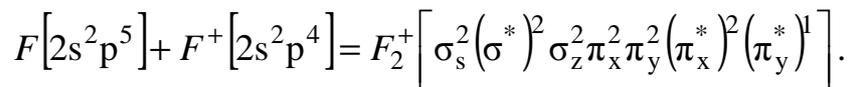
Порядок связи в ионе  $F_2^-$  равен

$$ПС = \frac{8-7}{2} = 1/2,$$

что свидетельствует о более низкой устойчивости иона по сравнению с молекулой  $F_2$ .

Присутствие непарного электрона в ионе  $F_2^-$  обуславливает его парамагнитные свойства.

Образование иона  $F_2^+$  можно представить схемой



Порядок связи в ионе  $F_2^+$  равен

$$ПС = \frac{8-5}{2} = 1\frac{1}{2},$$

что свидетельствует о более высокой устойчивости этого иона по сравнению с  $F_2$ . Появление непарного электрона на  $\pi_y^*$  орбитали обуславливает парамагнитные свойства этой частицы.

Таким образом, устойчивость повышается в ряду  $F_2^- - F_2 - F_2^+$ . Ионы  $F_2^+$  и  $F_2^-$  обладают парамагнитными, а молекула  $F_2$  – диамагнитными свойствами.

*Второй тип заданий:* составить энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей (МО) для двухатомных гетероядерных молекул и ионов, определить порядок связи и магнитные свойства частицы.

Для этого необходимо:

а) написать электронные формулы атомов химических элементов, образующих гетероядерную двухатомную молекулу или ион;

б) выяснить, какой из двух элементов обладает большей электроотрицательностью;

в) при построении энергетической диаграммы МО гетероядерной двухатомной молекулы или иона следует учитывать, что, во-первых, энергия атомной орбитали (подуровня) более электроотрицательного элемента обладает более низкой энергией и, во-вторых, расположение  $\sigma$  – и  $\pi$  – МО определяется природой *менее* электроотрицательного элемента;

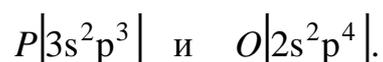
г) распределить имеющиеся электроны по молекулярным орбиталям в порядке возрастания их энергии и в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда;

д) определить порядок связи;

е) определить магнитные свойства частицы.

**Пример 4.2.** Составить энергетические диаграммы МО для частиц  $PO$  и  $PO^+$ , определить порядок связи и магнитные свойства каждой частицы. Сравнить их устойчивость.

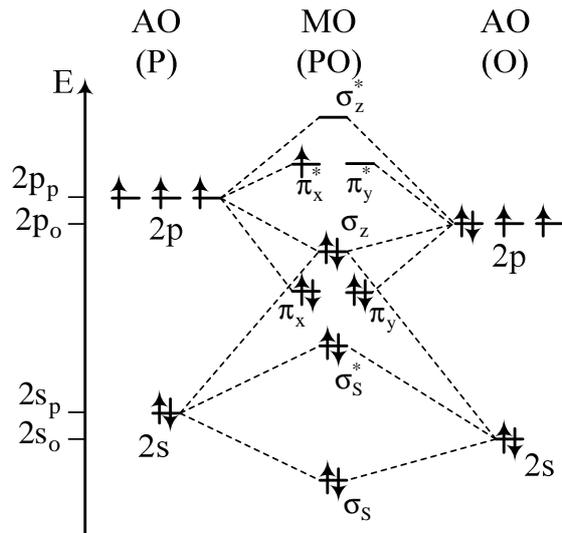
**Решение.** Электронные формулы атомов фосфора и кислорода с учетом только валентных орбиталей имеют вид



Более электроотрицательным является кислород, и поэтому его валентные атомные орбитали обладают более низкой энергией, чем соответствующие орбитали атома фосфора.

Последовательность расположения молекулярных орбиталей в энергетической диаграмме частицы  $PO$  будет определяться природой атома фосфора, т.к. он менее электроотрицателен. Величина  $\Delta E_{s-p}$  для атома фосфора не велика (начало периода), следовательно, последовательность молекулярных орбиталей будет такой же, как и в молекуле  $P_2$  (рис. 4.7б, часть 1 УМК).

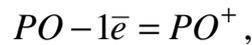
Таким образом, энергетическая диаграмма МО частицы  $PO$  будет иметь следующий вид:



Эта частица обладает парамагнитными свойствами (имеется один непарный электрон), и порядок связи для нее равен

$$PC_{PO} = \frac{8-3}{2} = 2,5.$$

Образование частицы  $PO^+$  можно представить схемой



что соответствует удалению одного электрона с  $\pi_x^*$ -молекулярной орбитали.

Отсутствие непарного электрона в ионе  $PO^+$  обуславливает его диамагнитные свойства. Порядок связи для этой частицы равен

$$PC_{PO^+} = \frac{8-2}{2} = 3.$$

Таким образом, устойчивость  $PO^+$  выше, чем  $PO$ .

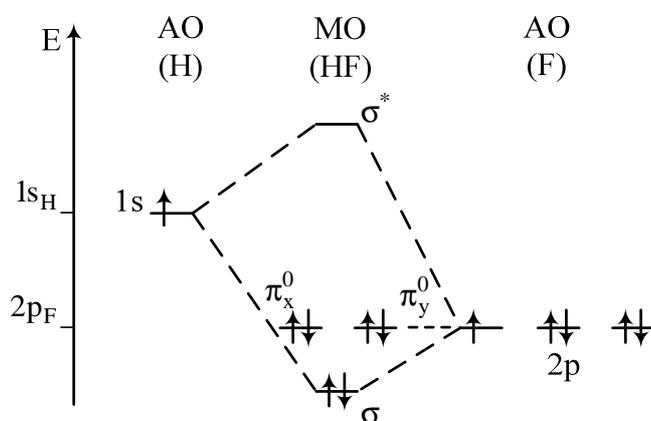
При решении подобных задач более удобно вместо построения энергетических диаграмм использовать упрощенную таблицу. Например, для частиц  $PO$  и  $PO^+$  эта таблица имеет вид:

Молекулярные орбитали	частицы		
	$P_2$	$PO$	$PO^+$
$\sigma_z^*$	—	—	—
$\pi_x^* \pi_y^*$	— —	$\uparrow$ —	— —
$\sigma_z$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\pi_x \pi_y$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\sigma_s^*$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$

В случае, когда в атомах химических элементов, образующих двухатомную гетероядерную частицу, содержится неодинаковое число валентных орбиталей и только часть из них принимает участие в образовании связей, орбитали, не образующие связей, рассматриваются как несвязывающие и обозначаются в энергетических диаграммах МО буквой  $\pi^0$  (рис. 4.9, часть 1 УМК). Например, в образовании молекулы  $HF$  принимают участие атомы  $H$  и  $F$ , имеющие валентные орбитали



Энергетическая диаграмма МО в этом случае будет иметь вид



Из рисунка видно, что две р-орбитали атома фтора, имеющие по паре электронов, не участвуют в образовании связей и на диаграмме МО обозначены буквой  $\pi^0$ . Они не изменили своей энергии и не влияют на прочность молекул  $HF$ .

Порядок связи для молекулы  $HF$  равен

$$PC_{HF} = \frac{2-0}{2} = 1.$$

Эта молекула диамагнитна.

*Третий тип заданий:* определить конфигурацию электронных пар (тип гибридизации орбиталей) центрального атома и геометрическую форму молекулы или иона.

Для этого необходимо:

- а) определить степень окисления элементов в частице;
- б) изобразить электронно-графическую формулу невозбужденного центрального атома частицы;
- в) изобразить электронно-графическую формулу центрального атома в необходимой степени окисления;

г) для удобства и наглядности считать, что связь между центральным атомом, находящимся в определенной степени окисления, и его соседями в соединении осуществляется по донорно-акцепторному механизму; если центральному атому приписывается положительная степень окисления, то он будет представлять свободные орбитали для образования связи (будет акцептором электронов, а соседние атомы – донорами); в случае, когда центральному атому приписывают отрицательную степень окисления, он будет выступать донором электронных пар, а остальные атомы – акцепторами;

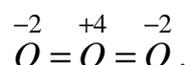
д) изобразить схему с использованием электронно-графической формулы центрального атома в необходимой степени окисления и соседних атомов, показывающую, какие орбитали будут участвовать в образовании связей;

е) определить конфигурацию электронных пар (тип гибридизации орбиталей) центрального атома;

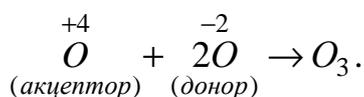
ж) изобразить геометрическую форму частицы с учетом конфигурации электронных пар (типа гибридизации орбиталей) центрального атома.

**Пример 4.3.** Определите конфигурацию электронных пар (тип гибридизации орбиталей) центрального атома в молекуле  $O_3$ . Назовите геометрическую форму молекулы и изобразите ее пространственную структуру.

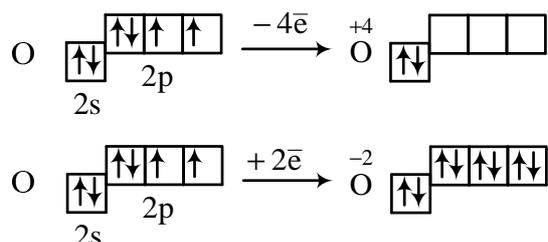
**Решение.** Определим степень окисления атомов кислорода в молекуле  $O_3$



Центральному атому приписывают степень окисления (+4), а соседним – (-2). Тогда схему образования молекулы  $O_3$  можно записать следующим образом

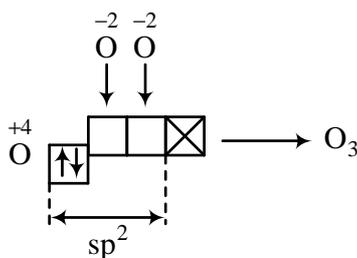


Образование условных частиц  $\overset{+4}{O}$  и  $\overset{-2}{O}$  из атома кислорода можно представить схемами



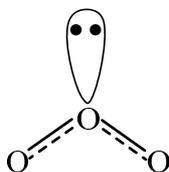
Центральный атом кислорода, находящийся в степени окисления (+4), выступает в качестве акцептора электронных пар, а атомы кислорода в степени окисления (-2) – в качестве доноров.

Изобразим схему с использованием электронно-графической формулы центрального атома  $O$  и соседних  $O$ , показывающую образование молекулы  $O_3$



В гибридизации будут участвовать  $2s$ - и две  $2p$ -орбитали. Таким образом, орбитали центрального атома кислорода в молекуле  $O_3$  находится в  $sp^2$ -гибридном состоянии.

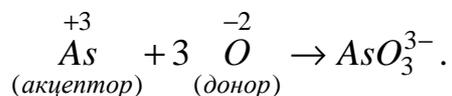
Согласно рис. 4.13 (часть 1 УМК) конфигурация электронных пар (гибридных орбиталей) будет треугольной, а геометрическая форма молекулы  $O_3$  угловой и имеет вид



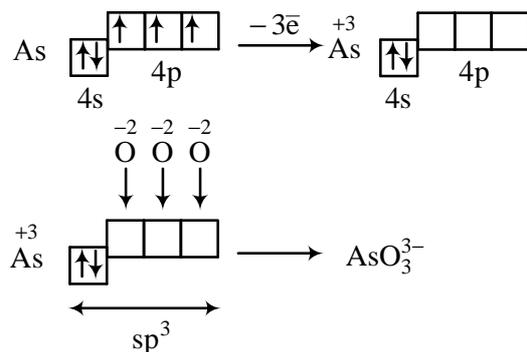
Пунктирными линиями показана нелокализованная  $\pi$ -связь, образующаяся с участием электронных пар крайних атомов кислорода и свободной орбитали центрального атома  $O$  (на схеме эта орбиталь отмечена знаком  $\boxtimes$ ).

**Пример 4.4.** Определите конфигурацию электронных пар (тип гибридизации орбиталей) центрального атома в ионе  $AsO_3^{3-}$ . Назовите геометрическую форму иона и изобразите его пространственную структуру.

**Решение.** Степень окисления мышьяка в ионе  $AsO_3^{3-}$  равна (+3), а кислорода – (-2). Запишем схему образования иона  $AsO_3^{3-}$  следующим образом

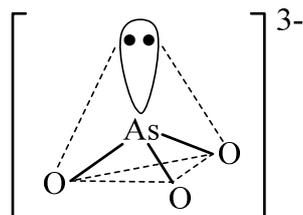


Изобразим схемы образования условной частицы  $As^{+3}$  и иона  $AsO_3^{3-}$



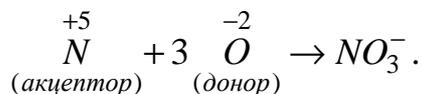
В ионе  $AsO_3^{3-}$  орбитали центрального атома  $\left(As^{+3}\right)$  находятся в  $sp^3$ -гибридном состоянии.

Согласно рис. 4.13 (часть 1 УМК) конфигурация электронных пар (гибридных орбиталей) тетраэдрическая, а геометрическая форма иона  $AsO_3^{3-}$  – тригональная пирамида. Пространственная структура иона  $AsO_3^{3-}$  имеет вид

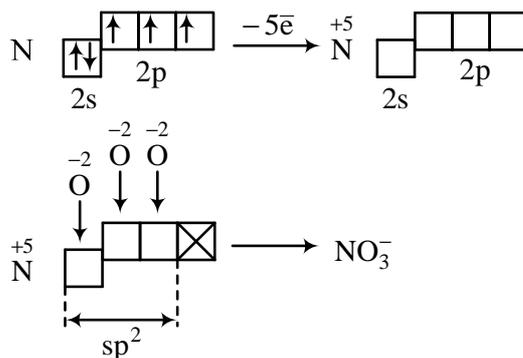


**Пример 4.5.** Определите конфигурацию электронных пар (тип гибридизации орбиталей) центрального атома в ионе  $NO_3^-$ . Назовите геометрическую форму иона и изобразите его пространственную структуру.

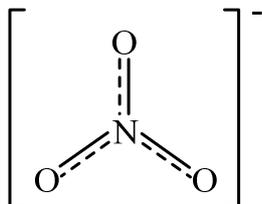
**Решение.** Степень окисления азота в ионе  $NO_3^-$  равна (+5), а кислорода – (-2). Запишем схему образования иона  $NO_3^-$



Изобразим схемы образования условной частицы  $N^{+5}$  и иона  $NO_3^-$



В ионе  $NO_3^-$  орбитали центрального атома  $\left( N^{+5} \right)$  находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии. Согласно рис. 4.13 (часть 1 УМК) конфигурация электронных пар (гибридных орбиталей) и геометрическая форма иона  $NO_3^-$  – треугольная. Пространственная структура иона  $NO_3^-$  имеет вид



Пунктирными линиями показана нелокализованная  $\pi$ -связь, образованная с участием свободной орбитали центрального атома азота  $\left( N^{+5} \right)$  (на схеме указана символом  $\boxtimes$ ) и свободных электронных пар атомов кислорода.

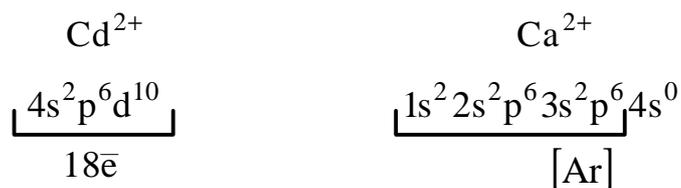
*Четвертый тип заданий:* используя понятия о поляризующей способности и поляризуемости, объяснить характер изменения температур плавления и кипения химических соединений ионного типа, их устойчивость, способность солей диссоциировать в водных растворах.

Для этого необходимо:

- а) установить значения радиусов ионов и их заряд;
- б) установить электронную структуру ионов; ионы с благороднообразной электронной конфигурацией оказывают более слабое поляризующее действие, чем ионы с незавершенным электронным слоем; наиболее сильное поляризующее действие (при одном и том же заряде иона) проявляют ионы с 18-электронной структурой внешнего слоя;
- в) сравнить поляризующую способность ионов и выяснить характер смещения электронной плотности в соединении, влияющей на его устойчивость и изменение эффективных зарядов ионов; сильное смещение электронной плотности в соединении понижает его устойчивость; смещение электронной плотности приводит к повышению эффективных зарядов ионов и повышению энергии ионной кристаллической решетки, что способствует повышению температуры плавления соединения; повышение прочности ионной кристаллической решетки приводит к понижению способности соединения диссоциировать в водном растворе.

**Пример 4.6.** Температура плавления  $CaCl_2$  равна 1053 К (780 °С), а  $CdCl_2$  – 833 К (560 °С); радиус иона  $Ca^{2+}$  равен 0,104 нм, иона  $Cd^{2+}$  – 0,099 нм. Объяснить различие температур плавления.

**Решение.** Радиусы ионов  $Ca^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  практически одинаковы. При одинаковых зарядах и радиусах ионов  $Ca^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  различие в их поляризующем действии определяется особенностями их электронного строения. Ион  $Cd^{2+}$  имеет 18-электронную внешнюю оболочку и сильнее поляризует анион  $Cl^-$ , чем ион  $Ca^{2+}$ , обладающий благородногазовой электронной структурой



Поэтому в  $CdCl_2$  в результате поляризации с аниона на катион переносится более значительная часть электронного заряда, чем в  $CaCl_2$ .

Эффективные заряды ионов в кристалле  $CdCl_2$  оказываются меньшими, чем в кристалле  $CaCl_2$ , а электростатическое взаимодействие между ними – более слабым. Этим и объясняется более низкая температура плавления  $CdCl_2$  в сравнении с  $CaCl_2$ , кристаллическая решетка которого наиболее близка к чисто ионному типу.

**Пример 4.7.**  $K_2CO_3$  плавится при 1163 К (890 °С) без разложения,  $Ag_2CO_3$  разлагается уже при 493 К (220 °С). Объяснить указанное различие.

**Решение.** Ионные радиусы  $K^+$  и  $Ag^+$  равны соответственно 0,138 нм и 0,115 нм. Радиус иона  $K^+$  всего на 16,7 % больше, чем радиус иона  $Ag^+$ , поэтому различие в радиусах не является единственным фактором, определяющим различие устойчивости  $K_2CO_3$  и  $Ag_2CO_3$ . Дополнительно необходимо учесть особенности электронного строения ионов  $K^+$  и  $Ag^+$ .

Ион  $Ag^+$  кроме меньшего радиуса имеет 18-электронную внешнюю оболочку, поэтому значительно сильнее поляризует анион  $CO_3^{2-}$ , чем ион  $K^+$ . Смещение электронной плотности с аниона на ион  $Ag^+$  приводит к ослаблению связей в карбонат-ионе, поэтому  $Ag_2CO_3$  разлагается уже при 493 К (220 °С). Ион  $K^+$  имеет благородногазовую электронную структуру и слабо поляризует анион  $CO_3^{2-}$ . Поэтому  $K_2CO_3$  плавится без разложения.

**Пример 4.8.**  $BaCl_2$  в водных растворах диссоциирует полностью, а  $HgCl_2$  почти не диссоциирует. Объяснить это различие в свойствах солей.

**Решение.** Радиусы  $Ba^{2+}$  и  $Hg^{2+}$  равны соответственно 0,136 нм и 0,102 нм. Различие составляет 25 %. Ион  $Hg^{2+}$  кроме меньшего радиуса имеет 18-электронную внешнюю оболочку, и поэтому значительно сильнее поляризует анион  $Cl^-$ , чем ион  $Ba^{2+}$ , обладающий благородногазовой электронной структурой. В  $HgCl_2$  электронная плотность значительно смещается от аниона к катиону вследствие сильной поляризующей способности иона  $Hg^{2+}$ , полярность связи понижается, поэтому  $HgCl_2$  почти не диссоциирует в водном растворе.

### ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Составьте энергетическую диаграмму МО для частиц, определите магнитные свойства и порядок связи в них:

а)  $Li_2$ ; б)  $Br_2$ ; в)  $C_2$ ; г)  $Si_2$ ; д)  $I_2^+$ ; е)  $Ne_2^+$ ; ж)  $Cl_2^-$ ; з)  $HI$ ; и)  $CN^-$ ; к)  $SiC$ ; л)  $IBr$ ; м)  $SO$ ; н)  $CS^+$ ; о)  $NS^-$ ; п)  $OF$ .

2. Определите конфигурацию электронных пар (тип гибридизации орбиталей) центрального атома в частице. Назовите геометрическую форму частицы и изобразите ее пространственную структуру:

а)  $BeF_2$ ; б)  $PCl_5$ ; в)  $BBr_3$ ; г)  $SiF_4$ ; д)  $CF_4$ ; е)  $SF_6$ ; ж)  $AsF_5$ ; з)  $GeCl_4$ ; и)  $PH_4^+$ ; к)  $AlF_6^{3-}$ ; л)  $XeO_3$ ; м)  $PO_4^{3-}$ ; н)  $ClO_4^-$ ; о)  $SiO_4^{4-}$ ; п)  $ClF_2^+$ .

3. Объясните с позиции представлений о поляризации ионов меньшую устойчивость  $AuCl_3$  в сравнении с  $AuCl$  и  $PbCl_4$  в сравнении с  $PbCl_2$ .

4. При переходе от  $CsF$  к  $CsI$  температура плавления кристаллов уменьшается. Объясните наблюдаемый ход изменения температур плавления.

5. Объясните неустойчивость гидроксидов меди (I) и серебра (I).

6. Какой из перечисленных ионов обладает бóльшим поляризующим действием:

а)  $Na^+$ ; б)  $Ca^{2+}$ ; в)  $Mg^{2+}$ ; г)  $Al^{3+}$ .

7. Какое из соединений  $MgCO_3$  или  $ZnCO_3$  более устойчиво?

## 5. ПРОСТЕЙШИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ (в стандартном состоянии)

Термодинамические расчеты широко применяются в теоретических исследованиях и при решении прикладных задач для химических и нефтехимических производств.

Для химика-технолога глубокое овладение химической термодинамикой возможно лишь тогда, когда он видит применение теории к решению различных практических задач. В дисциплине «Теоретические основы химии» делаются только первые шаги в изучении и практическом применении основ химической термодинамики. Более глубокое развитие эти знания получают в курсах физической химии и специальных дисциплин. Поэтому в данном пособии рассматриваются только простейшие термодинамические расчеты для различных физико-химических процессов.

Необходимый для решения задач теоретический материал изложен в первой части УМК «Теоретические основы химии», перед решением задач он должен быть внимательно изучен.

Рассмотрим наиболее типичные случаи термодинамических расчетов.

### 5.1. Расчеты по термохимическим уравнениям

В основе термохимических расчетов лежат закон Гесса и следствия из него. Поскольку согласно закону Гесса тепловой эффект реакции, протекающей при  $p$ ,  $T = \text{const}$  или  $V$ ,  $T = \text{const}$  зависит только от вида и состояния начальных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути реакции, его величину можно рассчитать, используя стандартные энтальпии (теплоты) образования веществ ( $\Delta_f H^\circ(298)$ ) или стандартные энтальпии (теплоты) сгорания ( $\Delta_b H^\circ(298)$ ) по формулам

$$\Delta_r H^\circ(298) = \sum_{j=1}^k \nu_j \Delta_f H_j^\circ(298) - \sum_{i=1}^a \nu_i \Delta_f H_i^\circ(298), \quad (5.1)$$

$$\Delta_r H^\circ(298) = \sum_{i=1}^a \nu_i \Delta_b H_i^\circ(298) - \sum_{j=1}^k \nu_j \Delta_b H_j^\circ(298), \quad (5.2)$$

где  $\Delta_r H^\circ(298)$  – энтальпия (теплота) реакции в стандартных условиях, кДж;  $\nu_i$  и  $\nu_j$  – стехиометрические коэффициенты перед исходными веществами (индекс  $i$ ) и продуктами (индекс  $j$ ), моль;  $\Delta_f H_i^\circ(298)$  и  $\Delta_b H_j^\circ(298)$  – энтальпии (теплоты) образования исходных веществ (индекс  $i$ )

и продуктов (индекс  $j$ ), кДж/моль;  $\Delta_b H_i^\circ(298)$  и  $\Delta_b H_j^\circ(298)$  – энтальпии (теплоты) сгорания исходных веществ (индекс  $i$ ) и продуктов (индекс  $j$ ), кДж/моль.

Из закона Гесса также следует, что термохимические уравнения можно складывать, вычитать и умножать на численные множители, т.е. выполнять любые алгебраические действия с ними (первое следствие). При изменении направления химической реакции знак теплового эффекта меняется на противоположный (второе следствие)

$$\Delta_r H_{298(\text{прямая})}^\circ = -\Delta_r H_{298(\text{обратная})}^\circ.$$

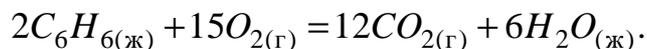
По термохимическим уравнениям можно рассчитать тепловые эффекты реакций, энтальпии (теплоты) образования веществ, используя различные приемы.

### 5.1.1. Расчет теплового эффекта реакции с использованием известных энтальпий (теплот) образования или сгорания веществ

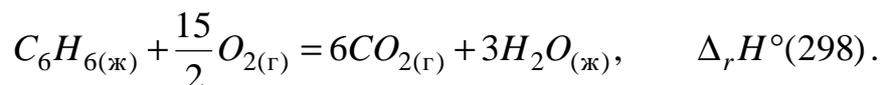
В этом случае необходимо записать термохимическое уравнение реакции и из справочных таблиц взять значения энтальпий (теплот) образования или сгорания всех веществ, участвующих в реакции. Удобно и наглядно все данные заносить в таблицу, расположенную под термохимическим уравнением. Затем, используя уравнения (5.1) или (5.2), рассчитывают тепловой эффект реакции.

**Пример 5.1.** Рассчитайте тепловой эффект реакции  $\Delta_r H^\circ(298)$  сгорания 1 моль жидкого бензола.

**Решение.** Записываем уравнение реакции горения жидкого бензола



Для того чтобы тепловой эффект реакции соответствовал сгоранию 1 моль жидкого бензола, разделим все стехиометрические коэффициенты на два. Тогда получим следующее термохимическое уравнение



Необходимые для расчетов данные о стандартных энтальпиях образования веществ необходимо взять из справочной литературы и для удобства поместить в таблицу под уравнением реакций:

	$C_6H_{6(ж)} + \frac{15}{2}O_{2(г)} = 6CO_{2(г)} + 3H_2O_{(ж)}$			
$\nu$ , моль	1	15/2	6	3
$-\Delta_f H^\circ(298)$ , кДж/моль	82,9	0	393,5	285,8
$-\nu \cdot \Delta_f H^\circ(298)$ , кДж	82,9	0	2361	857,4

Используя формулу (5.1), вычисляем тепловой эффект реакции сгорания 1 моль  $C_6H_{6(ж)}$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(298) &= \left( 6 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(CO_2) + 3 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(H_2O) \right) - \\ &- \left( \Delta_f H_{298}^\circ(C_6H_6) + \frac{15}{2} \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(O_2) \right) = (-2361) + (-857,4) - \\ &- (-82,9) = -3135,5 \text{ кДж} \end{aligned}$$

**Ответ:**  $\Delta_r H^\circ(298) = -3135,5$  кДж.

**Пример 5.2.** Определите тепловой эффект реакции  $3C_2H_{2(г)} = C_6H_{6(ж)}$ , если энтальпии (теплоты) сгорания  $C_2H_{2(г)}$  и  $C_6H_{6(ж)}$  равны  $\Delta_b H_{298}^\circ(C_2H_2) = -1300$  кДж/моль и  $\Delta_b H_{298}^\circ(C_6H_6) = -3135,5$  кДж/моль.

**Решение.** Оформим таблицу, как в примере 5.1, и для расчета воспользуемся формулой (5.2)

	$3C_2H_{2(г)} = C_6H_{6(ж)}$	
$\nu$ , моль	3	1
$-\Delta_b H^\circ(298)$ , кДж/моль	1300	3135,5
$-\nu \cdot \Delta_b H^\circ(298)$ , кДж	3900	3135,5

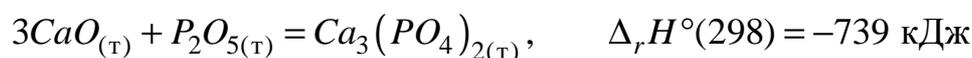
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(298) &= \Delta_b H_{298}^\circ(C_2H_2) - \Delta_b H_{298}^\circ(C_6H_6) = \\ &= (-3900) - (-3135,5) = -764,5 \text{ кДж} \end{aligned}$$

**Ответ:**  $\Delta_r H^\circ(298) = -764,5$ кДж.

### 5.1.2. Расчет энтальпий (теплот) образования или сгорания на основании тепловых эффектов реакции

Расчеты производятся с использованием формул (5.1) и (5.2).

**Пример 5.3.** Исходя из теплового эффекта реакции



определить  $\Delta_f H_{298}^\circ$  ортофосфата кальция, если  $\Delta_f H_{298}^\circ(CaO) = -635,5$  кДж/моль;  $\Delta_f H_{298}^\circ(P_2O_5) = -1492$  кДж/моль.

**Решение**

	$3CaO_{(т)} + P_2O_{5(т)} = Ca_3(PO_4)_{2(т)}$		
$\nu$ , моль	3	1	1
$-\Delta_f H^\circ(298)$ , кДж/моль	635,5	1492	$x$
$-\nu \cdot \Delta_f H^\circ(298)$ , кДж	1906,5	1492	$x$

$$\Delta_r H^\circ(298) = \Delta_f H_{298}^\circ(Ca_3(PO_4)_2) - (3 \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(CaO) + \Delta_f H_{298}^\circ(P_2O_5)) =$$

$$= x - (-1906,5) - (-1492) = x + 3398,5 = -739 \text{ кДж}$$

$$x = -4137,5 \text{ кДж/моль.}$$

Значит энтальпия (теплота) образования  $Ca_3(PO_4)_{2(т)}$  равна  $\Delta_f H_{298}^\circ = -4137,5$  кДж/моль

**Ответ:**  $\Delta_f H_{298}^\circ(Ca_3(PO_4)) = -4137,5$  кДж/моль.

**Пример 5.4.** При восстановлении 12,7 г  $CuO$  коксом (с образованием  $CO$ ) поглощается 8,24 кДж тепла. Определить  $\Delta_f H_{298}^\circ(CuO)$ .

**Решение.** Определим количество теплоты, необходимое для восстановления 1 моль  $CuO$ , учитывая, что при восстановлении  $\frac{12,7}{79,5}$  моль  $CuO$  поглощается 8,24 кДж тепла, а при восстановлении 1 моль  $CuO$  поглощается  $x$  кДж тепла, т.е.

$$x = \frac{8,24 \cdot 79,5}{12,7} = 51,6 \text{ кДж.}$$

Таким образом, тепловой эффект восстановления 1 моль  $CuO$  равен  $\Delta_r H_{298}^\circ = 51,6$  кДж.

Запишем уравнение реакции восстановления  $CuO$  и рассчитаем по формуле (5.1)  $\Delta_f H_{298}^\circ(CuO)$ :

	$CuO_{(т)}$	$+ C_{(т)}$	$= Cu_{(т)}$	$+ CO_{(г)}$
$\nu$ , моль	1	1	1	1
$-\Delta_f H^\circ(298)$ , кДж/моль	$x$	0	0	110,5
$-\nu \cdot \Delta_f H^\circ(298)$ , кДж	$x$	0	0	110,5

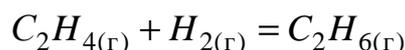
$$\Delta_r H^\circ(298) = \left( \Delta_f H_{298}^\circ(CO) + \Delta_f H_{298}^\circ(Cu) \right) -$$

$$- \left( \Delta_f H_{298}^\circ(CuO) + \Delta_f H_{298}^\circ(C) \right) = -110,5 + 0 - x - 0 = 51,6 \text{ кДж}$$

$x = -162,1$ , т.е.  $\Delta_f H_{298}^\circ(CuO) = -162,1 \text{ кДж/моль}$ .

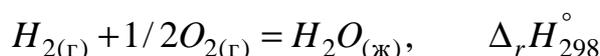
**Ответ:**  $\Delta_f H_{298}^\circ(CuO) = -162,1 \text{ кДж/моль}$ .

**Пример 5.5.** Тепловой эффект реакции



равен  $\Delta_r H_{298}^\circ = -136,8 \text{ кДж}$ . Вычислить стандартную энтальпию (теплоту) сгорания  $\Delta_b H_{298}^\circ(C_2H_4)$ , если стандартная энтальпия (теплота) сгорания  $C_2H_6$  равна  $\Delta_b H_{298}^\circ(C_2H_6) = -1560 \text{ кДж/моль}$ .

**Решение.** Как видно из уравнения химической реакции, для расчета энтальпии (теплоты) сгорания  $C_2H_4$  кроме энтальпии (теплоты) сгорания  $C_2H_6$  необходимо знать теплоту сгорания водорода. Процесс сгорания водорода может быть представлен уравнением



Тепловой эффект этой реакции  $\Delta_r H_{298}^\circ$  относится к 1 моль  $H_2$  и 1 моль  $H_2O$ , поэтому он численно равен стандартной энтальпии (теплоте) сгорания водорода и одновременно стандартной энтальпии (теплоте) образования жидкой воды. Отсюда следует, что

$$\Delta_b H_{298}^\circ(H_2) = \Delta_f H_{298}^\circ(H_2O_{(ж)}).$$

Величину  $\Delta_f H_{298}^\circ(H_2O_{(ж)})$  можно взять из справочных таблиц:  $\Delta_f H_{298}^\circ(H_2O_{(ж)}) = -285,8 \text{ кДж/моль}$ .

Для расчета  $\Delta_b H_{298}^\circ(C_2H_4)$  построим таблицу и воспользуемся формулой (5.2)

	$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} = C_2H_{6(g)}$		
$\nu$ , моль	1	1	1
$\Delta_b H^\circ(298)$ , кДж/моль	$x$	-285,8	-1560

Формула (5.2) для данной реакции будет иметь следующий вид:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_b H_{298}^\circ(H_2) + \Delta_b H_{298}^\circ(C_2H_4) - \Delta_b H_{298}^\circ(C_2H_6).$$

Подставим численные значения и определим стандартную энтальпию (теплоту) сгорания  $C_2H_4$

$$-136,8 = -285,8 + x - (-1560)$$

$$x = 285,8 - 136,8 - 1560 = -1411$$

Таким образом

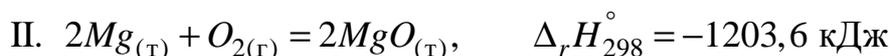
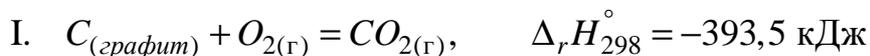
$$\Delta_b H_{298}^\circ(C_2H_4) = -1411 \text{ кДж/моль}.$$

**Ответ:**  $\Delta_b H_{298}^\circ(C_2H_4) = -1411 \text{ кДж/моль}.$

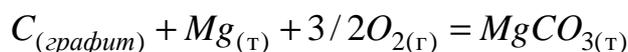
### 5.1.3. Расчет тепловых эффектов с использованием нескольких термохимических уравнений

В практических термохимических расчетах широко используется возможность применения алгебраических операций к термохимическим уравнениям (следствие из закона Гесса). Это позволяет получать сведения о тепловых эффектах без дополнительных экспериментов с использованием уже известных данных.

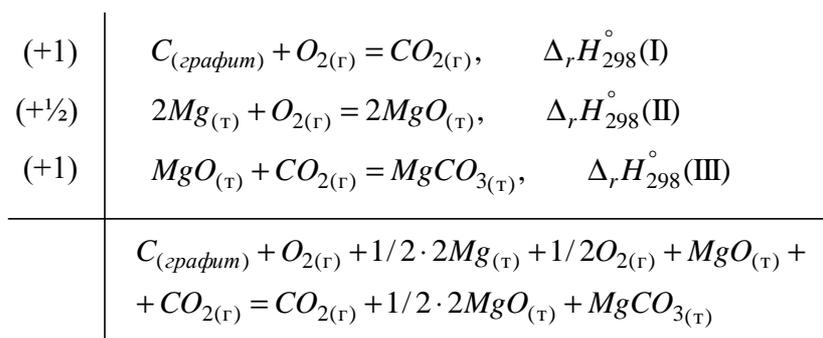
**Пример 5.6.** Вычислить  $\Delta_f H_{298}^\circ(MgCO_{3(т)})$  при 298 К, используя следующие термохимические уравнения:



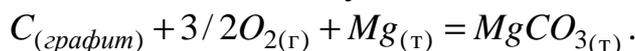
**Решение.** Тепловому эффекту образования 1 моль  $MgCO_{3(т)}$  соответствует уравнение



Это уравнение можно получить с помощью алгебраических операций из уравнений I, II, III, приведенных в условии задачи, если первое умножить на (+1), второе – на (+1/2), третье – на (+1) и сложить их



После сокращения подобных получим



С тепловыми эффектами реакций I, II, III необходимо проделать те же операции, т.е.

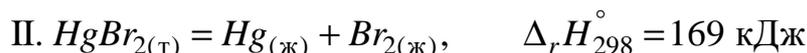
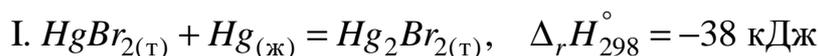
$$\begin{aligned} & (+1) \cdot \Delta_r H_{298}^\circ(\text{I}) + (+1/2) \cdot \Delta_r H_{298}^\circ(\text{II}) + (+1) \cdot \Delta_r H_{298}^\circ(\text{III}) = \\ & = -393,5 + 1/2 \cdot (-1203,6) + (-117,7) = -1113 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Таким образом, тепловой эффект реакции получения 1 моль  $MgCO_{3(т)}$  из простых веществ равен  $-1113$  кДж, т.е.

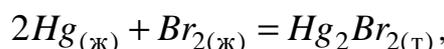
$$\Delta_f H_{298}^\circ(MgCO_{3(т)}) = -1113 \text{ кДж/моль}.$$

**Ответ:**  $\Delta_f H_{298}^\circ(MgCO_{3(т)}) = -1113$  кДж/моль.

**Пример 5.7.** Рассчитайте стандартную энтальпию образования  $Hg_2Br_2$  по заданным термохимическим уравнениям



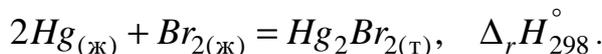
**Решение.** Энтальпии образования  $Hg_2Br_2$  соответствует уравнение



которое можно легко получить из уравнений I и II, умножив первое на (+1), а второе – на (-1) и сложив их

+1	$HgBr_{2(т)} + Hg_{(ж)} = Hg_2Br_{2(т)}, \quad \Delta_r H_{298}^\circ(\text{I})$
-1	$HgBr_{2(т)} = Hg_{(ж)} + Br_{2(ж)}, \quad \Delta_r H_{298}^\circ(\text{II})$
$HgBr_{2(т)} - HgBr_{2(т)} + Hg_{(ж)} = Hg_2Br_{2(т)} -$	
$-Hg_{(ж)} - Br_{2(ж)}$	

После преобразований получим уравнение



Тепловой эффект для этой реакции равен

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ(\text{I}) - \Delta_r H_{298}^\circ(\text{II}) = -38 - (+169) = -207 \text{ кДж}.$$

Этот тепловой эффект относится к 1 моль  $Hg_2Br_{2(т)}$ , полученному из простых веществ, поэтому рассчитанная величина является стандартной энтальпией образования  $Hg_2Br_2$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(Hg_2Br_{2(т)}) = -207 \text{ кДж/моль}.$$

**Ответ:**  $\Delta_f H_{298}^\circ(Hg_2Br_{2(т)}) = -207$  кДж/моль.

## 5.2. Определение возможности самопроизвольного протекания химической реакции

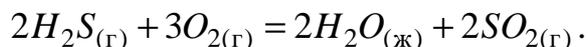
Поскольку критерием термодинамической возможности самопроизвольного протекания химического процесса в изолированной системе является изменение энтропии, то для каждой конкретной реакции необходимо рассчитать изменение энтропии  $\Delta_r S$ . При самопроизвольном протекании химической реакции в изолированной системе изменение энтропии всегда положительно ( $\Delta_r S > 0$ ); в противном случае ( $\Delta_r S < 0$ ) такое протекание реакции невозможно. Величину  $\Delta_r S$  называют энтропией химической реакции и выражают в Дж/К. Изменение энтропии в химическом процессе не зависит от пути его проведения, поэтому к ней применимы следствия из закона Гесса:

- 1) все алгебраические операции, которые проводятся с термохимическими уравнениями, распространяются и на  $\Delta_r S$ ;
- 2)  $\Delta_r S_{\text{прямой реакции}} = -\Delta_r S_{\text{обратной реакции}}$ ;
- 3) изменение энтропии в химической реакции равно

$$\Delta_r S^\circ(298) = \sum_{j=1}^k \nu_j \cdot S_j^\circ(298) - \sum_{i=1}^a \nu_i \cdot S_i^\circ(298), \quad (5.3)$$

где  $\nu_i$  и  $\nu_j$  – стехиометрические коэффициенты перед исходными веществами (индекс  $i$ ) и продуктами реакции (индекс  $j$ ), моль;  $S_i^\circ$  и  $S_j^\circ$  – стандартные энтропии исходных веществ (индекс  $i$ ) и продуктов (индекс  $j$ ),  $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ .

**Пример 5.8.** Рассчитайте стандартную энтропию реакции



Будет ли данная реакция протекать самопроизвольно в изолированной системе при стандартных условиях?

**Решение.** Для расчета  $\Delta_r S_{298}^\circ$  реакции воспользуемся формулой (5.3) и справочными данными, которые запишем в таблицу:

	$2H_2S_{(г)} + 3O_{2(г)} = 2H_2O_{(ж)} + 2SO_{2(г)}$			
$\nu$ , моль	2	3	2	2
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	206	205	70	248
$\nu \cdot S_{298}^\circ$ , Дж/К	412	615	140	496

Стандартная энтропия реакции равна

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 2S_{298}^\circ(H_2O) + 2S_{298}^\circ(SO_2) - 2S_{298}^\circ(H_2S) - 3S_{298}^\circ(O_2) = 140 + 496 - 412 - 615 = -391 \text{ Дж/К.}$$

Так как  $\Delta_r S_{298}^\circ < 0$ , то в изолированной системе в стандартных условиях реакция самопроизвольно протекать не может.

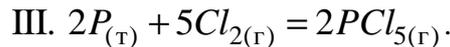
**Ответ:**  $\Delta_r S_{298}^\circ = -391 \text{ Дж/К.}$

**Пример 5.9.** Рассчитайте стандартную энтропию реакции образования  $PCl_5$  из простых веществ по следующим данным:

$$\text{I. } 2P_{(т)} + 3Cl_{2(г)} = 2PCl_{3(г)}, \quad \Delta_r S_{298}^\circ(\text{I}) = -127 \text{ Дж/К}$$

$$\text{II. } PCl_{5(г)} = PCl_{3(г)} + Cl_{2(г)}, \quad \Delta_r S_{298}^\circ(\text{II}) = 171 \text{ Дж/К}$$

**Решение.** Реакция образования  $PCl_5$  из простых веществ имеет следующий вид:



Это уравнение реакции можно легко получить из уравнений I и II их сложением

$$\begin{array}{l|l} 1 & 2P_{(т)} + 3Cl_{2(г)} = 2PCl_{3(г)} \\ -2 & PCl_{5(г)} = PCl_{3(г)} + Cl_{2(г)} \\ \hline & 2P_{(т)} + 3Cl_{2(г)} - 2PCl_{5(г)} = \\ & = 2PCl_{3(г)} - 2PCl_{3(г)} - 2Cl_{2(г)} \end{array}$$

После сокращения подобных и приведения к положительным знакам стехиометрических коэффициентов путем переноса  $(-2PCl_5)$  в правую часть уравнения, а  $(-2Cl_2)$  – в левую, получаем искомое уравнение III. Алгебраические операции, примененные к уравнениям I и II, необходимо применить к  $\Delta_r S_{298}^\circ(\text{I})$  и  $\Delta_r S_{298}^\circ(\text{II})$

$$\Delta_r S_{298}^\circ(\text{III}) = \Delta_r S_{298}^\circ(\text{I}) - 2\Delta_r S_{298}^\circ(\text{II}) = -127 - 2 \cdot 171 = -469 \text{ Дж/К.}$$

Таким образом, стандартная энтропия реакции образования  $PCl_5$  из простых веществ равна  $-469 \text{ Дж/К.}$

**Ответ:**  $\Delta_r S_{298}^\circ = -469 \text{ Дж/К.}$

Если реакция протекает в закрытой системе, то при  $p, T = const$  критерием термодинамической возможности ее самопроизвольного протекания является изменение энергии Гиббса. Поэтому заключение о возможности самопроизвольного протекания конкретной химической реакции можно дать только после расчета  $\Delta_r G_{p,T}$ .

При решении задач в данном пособии оценка возможности самопроизвольного протекания химических реакций будет производиться только в стандартном состоянии при температуре  $T$  или 298 К.

Если  $\Delta_r G^\circ(T) < 0$  ( $\Delta_r G_{298}^\circ < 0$ ), реакция протекает самопроизвольно в стандартном состоянии, и, наоборот, если  $\Delta_r G^\circ(T) > 0$  ( $\Delta_r G_{298}^\circ > 0$ ), реакция невозможна при этих условиях.

Равенство  $\Delta_r G^\circ(T) = 0$  свидетельствует о термодинамическом равновесии в стандартном состоянии. Если при этом  $\Delta_r S^\circ(T)$  отлично от нуля, то согласно рис. 7.2 (часть 1 УМК) существует температура равновероятности, которую можно рассчитать по формуле

$$T_{\text{равн.}} = \frac{\Delta H^\circ(T)}{\Delta S^\circ(T)}, \quad (5.4)$$

или приняв, что  $\Delta H^\circ(T)$  и  $\Delta S^\circ(T)$  практически не зависят от температуры, т.е.  $\Delta H^\circ(T) \approx \Delta H^\circ(298 \text{ К})$  и  $\Delta S^\circ(T) \approx \Delta S^\circ(298 \text{ К})$ , получаем

$$T_{\text{равн.}} \approx \frac{\Delta H^\circ(298 \text{ К})}{\Delta S^\circ(298 \text{ К})}. \quad (5.5)$$

Температуру равновероятности можно рассчитать только для реакций, у которых величины  $\Delta H^\circ(T)$  и  $\Delta S^\circ(T)$  имеют одинаковый знак.

Поскольку энергия Гиббса является функцией состояния системы и не зависит от пути протекания реакции, для нее справедливы, подобно энтальпии и энтропии, следствия из закона Гесса, т.е.  $\Delta_r G(T)$  можно рассчитать путем алгебраического суммирования нескольких промежуточных реакций или используя значения стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ и продуктов реакции по формуле

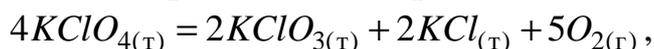
$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_{j=1}^k \nu_j \cdot \Delta_f G_j^\circ - \sum_{i=1}^a \nu_i \cdot \Delta_f G_i^\circ, \quad (5.6)$$

где  $\nu_i$  и  $\nu_j$  – стехиометрические коэффициенты для исходных веществ и продуктов реакции соответственно;  $\Delta_f G_i^\circ$  и  $\Delta_f G_j^\circ$  – стандартные энергии Гиббса образования исходных соединений ( $i$ ) и продуктов ( $j$ ).

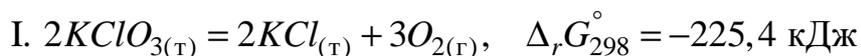
Необходимо также учитывать, что значения энергии Гиббса для прямой и обратной реакций имеют противоположные знаки.

Рассмотрим примеры решения наиболее типичных задач с использованием энтропии, энтальпии и энергии Гиббса.

**Пример 5.10.** Установите, будет ли самопроизвольно протекать при стандартных условиях в закрытой системе реакция



используя энергии Гиббса для следующих реакций:



**Решение.** Для получения указанного в условии задачи уравнения реакции из уравнений I и II необходимо умножить первое уравнение на коэффициент (5/3), а второе – на (–4/3) и сложить их

$$\begin{array}{r|l} 5/3 & 2KClO_3 = 2KCl + 3O_2, \quad \Delta_r G_{298}^\circ = -225,4 \text{ кДж} \\ + & \\ -4/3 & 4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl, \quad \Delta_r G_{298}^\circ = -125 \text{ кДж} \\ \hline & 10/3KClO_3 - 16/3KClO_3 = 10/3KCl - \\ & -12/3KClO_4 + 15/3O_2 - 4/3KCl \end{array},$$

или  $4KClO_4 = 2KClO_3 + 2KCl + 5O_2$ .

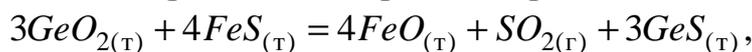
Энергия Гиббса для этой реакции равна

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^\circ &= 5/3 \Delta_r G_{298}^\circ(\text{I}) + (-4/3) \Delta_r G_{298}^\circ(\text{II}) = \\ &= 5/3(-225,4) + (-4/3)(-125) = -209,0 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Так как  $\Delta_r G_{298}^\circ < 0$ , указанная в условии задачи реакция может самопроизвольно протекать в стандартных условиях в закрытой системе слева направо.

**Ответ:**  $\Delta_r G_{298}^\circ = -209,0 \text{ кДж}$ . Будет.

**Пример 5.11.** Определите, будет ли в закрытой системе при стандартных условиях самопроизвольно протекать реакция



если стандартные энергии Гиббса образования веществ равны:

	$GeO_{2(т)}$	$FeS_{(т)}$	$FeO_{(т)}$	$SO_{2(г)}$	$GeS_{(т)}$
$-\Delta_f G_{298}^\circ, \text{ кДж/моль}$	521,9	100,8	244,5	300,4	71,0

**Решение.** Для расчета стандартной энергии Гиббса реакции необходимо воспользоваться формулой (5.6)

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^\circ &= 4\Delta_f G_{298}^\circ(FeO) + \Delta_f G_{298}^\circ(SO_2) + 3\Delta_f G_{298}^\circ(GeS) - \\ &- 3\Delta_f G_{298}^\circ(GeO_2) - 4\Delta_f G_{298}^\circ(FeS) = 4(-244,5) + (-300,4) + \\ &+ 3(-71,0) - 3(-521,9) - 4(-100,8) = -978 - 300,4 - 213 + \\ &+ 1565,7 + 403,2 = 477,5 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Так как  $\Delta_r G_{298}^\circ$  для данной реакции больше нуля (+477,5 кДж), то это свидетельствует о невозможности протекания ее в закрытой системе в стандартных условиях слева направо.

**Ответ:**  $\Delta_r G_{298}^\circ = +477,5$  кДж. Не будет.

**Пример 5.12.** На основании имеющихся данных о теплотах образования и энтропиях установите, возможно ли восстановление оксида титана (IV) до свободного металла при температурах: а) 298 К; б) 1500 К; в) 2500 К по схеме:

	$TiO_{2(т)} + 2C_{(графит)} = Ti_{(т)} + 2CO_{(г)}$			
$-\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	943,9	0	0	110,5
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль · К)	50,3	5,7	30,6	197,5

Рассчитайте температуру, при которой равновероятны оба направления реакции. Зависимостью  $\Delta H_T^\circ$  и  $\Delta S_T^\circ$  от температуры пренебречь и считать, что  $\Delta H_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ$ , а  $\Delta S_T^\circ \approx \Delta S_{298}^\circ$ .

**Решение.** Используя формулы (5.1) и (5.3), рассчитаем  $\Delta_r H_{298}^\circ$  и  $\Delta_r S_{298}^\circ$  для рассматриваемой реакции

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= 2\Delta_f H_{298}^\circ(CO) + \Delta_f H_{298}^\circ(Ti) - \Delta_f H_{298}^\circ(TiO_2) - \\ &- 2\Delta_f H_{298}^\circ(C) = 2(-110,5) + 0 - (-943,9) - 2 \cdot 0 = 722,9 \text{ кДж} \\ \Delta_r S_{298}^\circ &= 2S_{298}^\circ(CO) + S_{298}^\circ(Ti) - S_{298}^\circ(TiO_2) - 2S_{298}^\circ(C) = \\ &= 2 \cdot 197,5 + 30,6 - 50,3 - 2 \cdot 5,7 = 363,9 \text{ Дж/К} = 0,3639 \text{ кДж/К} \end{aligned}$$

Для расчета  $\Delta_r G_T^\circ$  при температуре 298 К, 1500 К и 2500 К необходимо использовать формулу (5.6) с учетом равенств  $\Delta H_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta S_T^\circ \approx \Delta S_{298}^\circ$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - 298 \cdot \Delta_r S_{298}^\circ = 722,9 - 298 \cdot 0,3639 = 614,4 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r G_{1500}^\circ \approx \Delta_r H_{298}^\circ - 1500 \cdot \Delta S_{298}^\circ = 722,9 - 1500 \cdot 0,3639 = 177,0 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r G_{2500}^\circ \approx \Delta_r H_{298}^\circ - 2500 \cdot \Delta S_{298}^\circ = 722,9 - 2500 \cdot 0,3639 = -186,8 \text{ кДж}$$

Сравнение полученных значений  $\Delta_r G_{298}^\circ$ ,  $\Delta_r G_{1500}^\circ$  и  $\Delta_r G_{2500}^\circ$  показывает, что при температурах 298 К и 1500 К  $\Delta_r G_T^\circ > 0$ , а при 2500 К  $\Delta_r G_T^\circ < 0$ . Значит, самопроизвольно реакция будет протекать при 2500 К, и при этой температуре возможно восстановление оксида титана (IV) до свободного металла.

Определим температуру равновесности для рассматриваемой реакции

$$T_p = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{\Delta S_{298}^\circ} = \frac{722,9}{0,3639} = 1986 \text{ К}.$$

Таким образом, при  $T > 1986$  К реакция восстановления  $TiO_2$  углеродом до металла становится принципиально осуществимой в стандартном состоянии.

**Ответ:**  $\Delta_r G_{298}^\circ = 614,4 \text{ кДж}; \Delta_r G_{1500}^\circ = 177,0 \text{ кДж};$

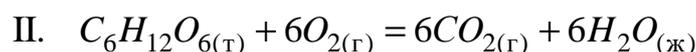
$$\Delta_r G_{2500}^\circ = -186,8 \text{ кДж}; T_p = 1986 \text{ К}.$$

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Рассчитайте тепловой эффект реакции, используя приведенные в таблице данные

	$Fe_2O_{3(т)} + 3CO_{(г)} = 2Fe_{(т)} + 3CO_{2(г)}$			
$-\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	822,2	110,5	0	393,5

2. Какая из протекающих в организме человека реакция превращения ГЛЮКОЗЫ



поставляет больше энергии если известно, что

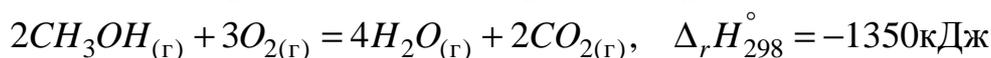
$$\Delta_f H_{298}^\circ(C_6H_{12}O_6) = -1273,0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(C_2H_5OH) = -277,6 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(CO_2) = -393,5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(H_2O_{(ж)}) = -285,8 \text{ кДж/моль}.$$

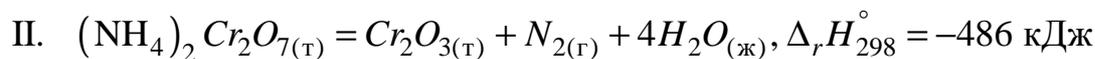
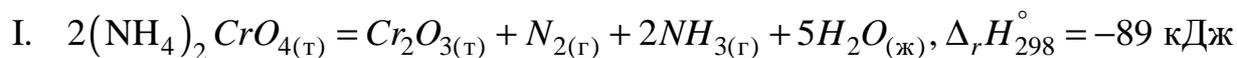
3. Исходя из термохимического уравнения реакции



вычислить энтальпию (теплоту) образования газообразного метилового спирта, если известны:  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = -241,8 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_{2(г)}) = -393,5 \text{ кДж/моль}$ . *Ответ:*  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{(г)}) = -202,1 \text{ кДж/моль}$ .

4. Рассчитайте количество теплоты, выделившейся при взрыве  $15,0 \text{ дм}^3$  гремучего газа, взятого при давлении  $98,8 \text{ кПа}$  и температуре  $27 \text{ }^\circ\text{C}$ , если продукты реакции охлаждены до исходной температуры ( $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = -285,8 \text{ кДж/моль}$ ). *Ответ:*  $113,2 \text{ кДж}$ .

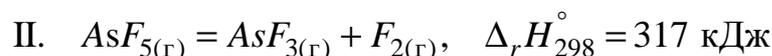
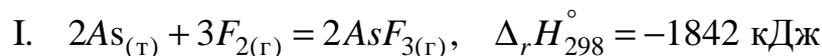
5. Исходя из приведенных термохимических уравнений



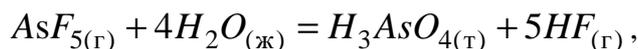
рассчитайте тепловой эффект реакции



6. Исходя из приведенных термохимических уравнений



рассчитайте энтальпию (теплоту) образования  $\text{AsF}_5$ . Определите тепловой эффект реакции



если стандартные энтальпии (теплоты) образования веществ равны:

	$\text{H}_3\text{AsO}_{4(т)}$	$\text{HF}_{(г)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
$-\Delta_f H_{298}^\circ, \text{ кДж/моль}$	906,8	270,7	285,8

7. Рассчитайте  $\Delta_r S_{298}^\circ$  реакции по приведенным данным:

	$2\text{H}_2\text{S}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 3\text{SO}_{2(г)}$			
$S_{298}^\circ, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$	205,7	205,0	70,1	248,1

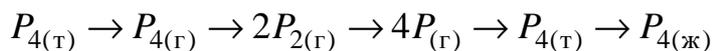
Будет ли данная реакция протекать самопроизвольно в изолированной системе в стандартных условиях?

8. Рассчитайте стандартную энтропию сульфата алюминия по приведенным данным:

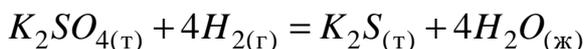
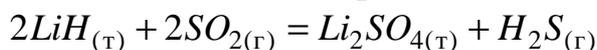
	$2Al_2(SO_4)_{3(т)} = 2Al_2O_{3(т)} + 6SO_{2(г)} + 3O_{2(г)}$				$\Delta_r S_{298}^\circ$ , Дж/К
$S_{298}^\circ$ , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	?	51	247,6	204,9	1724,1

9. Не проводя расчетов, определите знак  $\Delta S$

а) в ходе превращений:



б) в ходе химических реакций:



10. Вычислить  $\Delta_r G_{298}^\circ$  для реакции по приведенным данным:

	$2KNO_{3(т)} + 3C_{(т)} + S_{(т)} = N_{2(г)} + 3CO_{2(г)} + K_2S_{(т)}$					
$-\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	493,2	0	0	0	393,3	428,7
$S_{298}^\circ$ , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	132,8	5,7	31,8	191,3	213,6	119,7

Возможно ли самопроизвольное протекание данной реакции в стандартном состоянии?

11. Вычислите  $\Delta_r G_{298}^\circ$  для реакции по приведенным данным:

	$3K_2CO_{3(т)} + 3H_2O_{(ж)} + 2AlCl_{3(т)} = Al(OH)_{3(т)} + 3CO_{2(г)} + 6KCl_{(т)}$					
$-\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	1145,4	285,8	703,3	1277,0	393,3	437
$S_{298}^\circ$ , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	155,6	70,0	109,4	82,9	213,6	82,6

Возможно ли самопроизвольное протекание данной реакции в стандартном состоянии?

12. Вычислите температуру равновероятности протекания реакции:

	$CaCO_{3(т)} = CaO_{(т)} + CO_{2(г)}$		
$-\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	1205,5	634,9	393,3
$S_{298}^\circ$ , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	88,6	39,7	213,6

При каких температурах эта реакция осуществима в стандартном состоянии?

13. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием при 298 К, если  $\Delta_f G_{298}^\circ(Al_2O_3) = -1583,3$  кДж/моль?

	$CaO$	$Cu_2O$	$Cr_2O_3$	$NiO$	$Fe_3O_4$
$-\Delta_f G_{298}^\circ$ , кДж/моль	604,4	150,6	1059,7	211,7	1014,8

14. Исходя из приведенных данных, определите, протекание какой из реакций в стандартном состоянии наиболее вероятно:

- а)  $FeO_{(т)} + 1/2C_{(т)} = Fe_{(т)} + 1/2CO_{2(г)}$ ;  
 б)  $FeO_{(т)} + C_{(т)} = Fe_{(т)} + CO_{(г)}$ ;  
 в)  $FeO_{(т)} + CO_{(г)} = Fe_{(т)} + CO_{2(г)}$

	$FeO_{(т)}$	$C_{(т)}$	$CO_{(г)}$	$Fe_{(т)}$	$CO_{2(г)}$
$-\Delta_f G_{298}^\circ$ , кДж/моль	244,5	2,84	137,2	0	394,6

## 6. ПРОСТЕЙШИЕ РАСЧЕТЫ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

Химические равновесия имеют важное практическое значение и поэтому будущий инженер-химик должен уметь определять возможность самопроизвольного протекания процесса; равновесные концентрации веществ в системе; равновесный выход продуктов; оптимальные параметры, при которых надо вести процесс, и т.д.

В курсе «Теоретические основы химии» рассматриваются простейшие расчеты химических равновесий в идеальных системах. При дальнейшем более углубленном изучении данного раздела в курсе «Физическая химия» будут рассмотрены более сложные неидеальные системы для расчета равновесий, в которых необходимы знания летучестей и коэффициентов активности, характеризующих отклонение этих систем от идеальных. Идеальными системами будем считать системы, в которых эффективные концентрации (парциальные давления) веществ совпадают с формальными или очень близки к ним.

Необходимый для решения задач теоретический материал по данной теме изложен в первой части УМК «Теоретические основы химии» и должен быть внимательно изучен перед решением задач.

Расчеты химического равновесия производятся на основании закона действующих масс с учетом принципа Ле Шателье. Рассмотрим некоторые варианты таких расчетов.

### 6.1. Расчет константы равновесия

Для расчета константы равновесия необходимо знать равновесные концентрации всех веществ в системе или парциальные давления всех газообразных веществ. Тогда константа равновесия вычисляется по формулам (9.1) и (9.2), приведенным в ч. 1 УМК.

**Пример 6.1.** При температуре 298 К равновесные концентрации в реакции  $2A_{(г)} + B_{(г)} \leftrightarrow 2D_{(г)}$  составляли соответственно  $[A] = 0,0400$  моль/дм<sup>3</sup>,  $[B] = 0,0600$  моль/дм<sup>3</sup>,  $[D] = 0,0200$  моль/дм<sup>3</sup>. Вычислить константы равновесия  $K_c$  и  $K_p$ .

**Решение.** При решении задач, связанных с химическим равновесием, полезно для наглядности составлять таблицу, в которой отражаются все известные и неизвестные данные, необходимые для расчетов:

	$2A_{(г)} + B_{(г)} \leftrightarrow 2D_{(г)}$		
$C_0$ , моль/дм <sup>3</sup>	–	–	–
$[ \quad ]$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,0400	0,0600	0,0200
$\nu_i$	2	1	2

где  $C_0$  – исходная (начальная) концентрация веществ;  $[ \quad ]$  – равновесная концентрация веществ;  $\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты.

Для вычисления константы равновесия  $K_c$  используем формулу (9.1)

$$K_c = \frac{[D]^2}{[A]^2 \cdot [B]} = \frac{(0,0200)^2}{(0,0400)^2 \cdot (0,0600)} = 4,17 \left( \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right)^{-1}$$

Константу равновесия  $K_p$  рассчитываем по формуле (9.6), приведенной в части 1 УМК, определив по уравнению реакции  $\Delta\nu = 2 - 3 = -1$ . При расчетах по формуле (9.6) необходимо правильно выбирать единицы

измерения величин  $K_c$ ,  $K_p$ ,  $R$  и  $T$ . Единица измерения  $K_c - \left( \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right)^{\Delta\nu}$ ,

а  $K_p - ([\text{Па}])^{\Delta\nu}$ , где степень  $\Delta\nu$  – разность стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции. Поэтому для газовой постоянной необходимо

использовать единицу измерения  $\left[ \frac{\text{Па} \cdot \text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$ , и тогда  $R = 8,31 \cdot 10^3 \frac{\text{Па} \cdot \text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ .

Единица измерения температуры –  $[\text{К}]$ . Следовательно  $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta\nu} = 4,17 \cdot (8,31 \cdot 10^3 \cdot 298)^{-1} = 1,68 \cdot 10^{-6} \text{ Па}$ .

**Ответ:**  $K_c = 4,17 \left( \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right)^{-1}$ ,  $K_p = 1,68 \cdot 10^{-6} \text{ Па}$ .

Если при некоторой температуре для изучаемой обратимой реакции



известны равновесные концентрации исходных реагентов и равновесная концентрация только одного продукта из нескольких, то в этом случае перед расчетом  $K_c$  необходимо вычислить неизвестные равновесные концентрации продуктов, используя соотношение

$$\frac{[D]}{d} = \frac{[Q]}{q}. \quad (6.1)$$

**Пример 6.2.** При температуре 973 К в системе протекает реакция  $2A_{(г)} + 7B_{(г)} \leftrightarrow 4Q_{(г)} + 6D_{(г)}$  и равновесные концентрации веществ  $A$ ,  $B$ ,  $Q$  равны соответственно 0,22, 1,34, 0,57 моль/дм<sup>3</sup>. Рассчитайте  $K_c$  и  $K_p$  для данной реакции.

**Решение.** Составим таблицу:

	$2A_{(г)} + 7B_{(г)} \leftrightarrow 4Q_{(г)} + 6D_{(г)}$			
$[ \quad ], \text{ моль/дм}^3$	0,22	1,34	0,57	$x$
$\nu_i$	2	7	4	6

Из соотношения (6.1) находим неизвестную равновесную концентрацию вещества  $D$

$$\frac{[Q]}{4} = \frac{[D]}{6} = \frac{0,57}{4} = \frac{x}{6} \quad [D] = x = \frac{0,57 \cdot 6}{4} = 0,85 \text{ моль/дм}^3;$$

Рассчитываем  $K_c$  и  $K_p$  по формулам (9.1) и (9.6)

$$K_c = \frac{[Q]^4 \cdot [D]^6}{[A]^2 \cdot [B]^7} = \frac{(0,57)^4 \cdot (0,85)^6}{(0,22)^2 \cdot (1,34)^7} = 0,11 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$$

$$\Delta \nu = (4 + 6) - (2 + 7) = 10 - 9 = 1$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta \nu} = 0,11 \cdot (8,31 \cdot 10^3 \cdot 973)^1 = 8,9 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

**Ответ:**  $K_c = 0,11 \text{ моль/дм}^3$ ,  $K_p = 8,9 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

**Пример 6.3.** Вычислите  $K_c$  и  $K_p$  реакции  $2CO_{2(г)} \leftrightarrow 2CO_{(г)} + O_{2(г)}$  при  $T = 773 \text{ К}$ , если в момент равновесия парциальные давления газообразных веществ равны:  $p_{CO_2} = 8,99 \cdot 10^4 \text{ Па}$ ,  $p_{CO} = 7,62 \cdot 10^3 \text{ Па}$ ,  $p_{O_2} = 3,81 \cdot 10^3 \text{ Па}$ .

**Решение.** Для расчета  $K_c$  и  $K_p$  используем формулы (9.2) и (9.6)

$$K_p = \frac{p_{CO}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{CO_2}^2} = \frac{(7,62 \cdot 10^3)^2 \cdot (3,81 \cdot 10^3)}{(8,99 \cdot 10^4)^2} = 27,3 \text{ Па}$$

$$\Delta \nu = 3 - 2 = 1$$

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta \nu} = 27,3 \cdot (8,31 \cdot 10^3 \cdot 773)^{-1} = 4,25 \cdot 10^{-6} \left( \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right)^{-1}$$

**Ответ:**  $K_p = 27,3 \text{ Па}$ ,  $K_c = 4,25 \cdot 10^{-6} \left( \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right)^{-1}$ .

С уравнениями химических реакций можно производить алгебраические действия сложения и вычитания, а также умножения на постоянные коэффициенты, что широко используется при определении тепловых эффектов и констант равновесия.

Пусть известны константы равновесия для следующих реакций

$$(1) \quad A + 3X = Q \quad K_{c(1)} = \frac{[Q]}{[A] \cdot [X]^3}$$

$$(2) \quad B = 2X + D \quad K_{c(2)} = \frac{[D] \cdot [X]^2}{[B]}$$

Необходимо рассчитать  $K_c$  для реакции

$$(3) \quad 2A + 3B \leftrightarrow 2Q + 3D, \quad K_c = \frac{[Q]^2 [D]^3}{[A]^2 [B]^3}.$$

Очевидно, что уравнение (3) можно получить из уравнений (1) и (2) путем алгебраического сложения

$$\begin{array}{r|l} 2 & A + 3X \leftrightarrow Q, \quad K_{c(1)} \\ + & \\ 3 & B \leftrightarrow 2X + D, \quad K_{c(2)} \\ \hline & 2A + 6X + 3B \leftrightarrow 2Q + 6X + 3D \\ & 2A + 3B \leftrightarrow 2Q + 3D, \quad K_{c(3)} \end{array}$$

$$K_{c(3)} = \frac{[Q]^2 \cdot [D]^3}{[A]^2 \cdot [B]^3} = \left( \frac{[Q]}{[A] \cdot [X]^3} \right)^2 \cdot \left( \frac{[D] \cdot [X]^2}{[B]} \right)^3 = K_{c(1)}^2 \cdot K_{c(2)}^3.$$

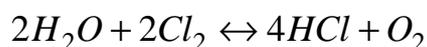
Таким образом, при сложении уравнений константы равновесия перемножаются в степенях коэффициентов, на которые умножаются соответствующие уравнения реакций.

**Пример 6.4.\*** При  $T = const$  определены константы равновесия гомогенных реакций

$$1) \quad H_2 + Cl_2 \leftrightarrow 2HCl \quad K_{c(1)} = 24,3$$

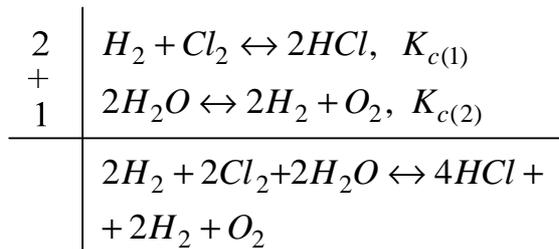
$$2) \quad 2H_2O \leftrightarrow 2H_2 + O_2 \quad K_{c(2)} = 0,84$$

Рассчитайте  $K_c$  процесса



\* в дальнейшем при решении задач размерность  $K_c$  и  $K_p$  учитывается только при необходимости.

**Решение.** Произведем алгебраическое сложение уравнений реакций (1) и (2), умножив первое уравнение на коэффициент 2, а второе – на 1



В результате получим искомое уравнение реакции



и выражение для расчета константы равновесия

$$K_{c(3)} = K_{c(1)}^2 \cdot K_{c(2)} = (24,3)^2 \cdot (0,84) = 496$$

**Ответ:**  $K_{c(3)} = 496$ .

## 6.2. Расчет равновесных концентраций и равновесного выхода продукта

Если при некоторой температуре для изучаемой обратимой реакции  $aA + bB \leftrightarrow dD + qQ$  известны константа равновесия  $K_c$ , равновесная концентрация хотя бы одного из продуктов и неизвестны начальные концентрации исходных веществ или известны  $K_c$ , начальные концентрации реагентов и неизвестны равновесные концентрации всех веществ в системе, то на основании закона сохранения массы вещества и учитывая, что при протекании реакции в прямом направлении до состояния равновесия происходит уменьшение концентрации реагентов и увеличение концентрации продуктов, получим выражения:

$$\begin{array}{l}
 1) \frac{\text{для реагентов } A \text{ и } B}{(\text{расход})}: \\
 \Delta C_A = C_{0A} - [A] \\
 \Delta C_B = C_{0B} - [B],
 \end{array}$$

где  $\Delta C_A$  и  $\Delta C_B$  – изменение концентраций веществ  $A$  и  $B$  до момента наступления равновесия;  $C_{0A}$  и  $C_{0B}$  – начальные концентрации веществ  $A$  и  $B$  (до начала реакции);  $[A]$  и  $[B]$  – равновесные концентрации веществ  $A$  и  $B$ ;

$$\begin{array}{l}
 2) \frac{\text{для реагентов } Q \text{ и } D}{(\text{приход})} \\
 \Delta C_Q = [Q] - C_{0Q} \\
 \Delta C_D = [D] - C_{0D},
 \end{array}$$

где  $\Delta C_Q$  и  $\Delta C_D$  – изменение концентрации веществ  $Q$  и  $D$  до момента наступления равновесия;  $C_{0Q}$  и  $C_{0D}$  – начальные концентрации веществ  $Q$  и  $D$  (до начала реакции);  $[Q]$  и  $[D]$  – равновесные концентрации веществ  $Q$  и  $D$ .

Если перед началом реакции в системе присутствовали только реагенты  $A$  и  $B$ , то  $C_{0Q} = 0$  и  $C_{0D} = 0$ . Тогда

$$\begin{aligned}\Delta C_Q &= [Q] - 0 = [Q] \\ \Delta C_D &= [D] - 0 = [D].\end{aligned}$$

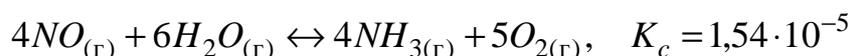
В соответствии со стехиометрией реакции соотношение между  $\Delta C_A$ ,  $\Delta C_B$ ,  $\Delta C_Q$  и  $\Delta C_D$  имеет вид

$$\frac{\Delta C_A}{a} = \frac{\Delta C_B}{b} = \frac{\Delta C_Q}{q} = \frac{\Delta C_D}{d} = f(T), \quad (6.2)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $q$ ,  $d$  – стехиометрические коэффициенты.

Эти выражения позволяют рассчитать равновесные концентрации веществ по начальным концентрациям реагентов при известном значении  $K_C$  (и наоборот).

**Пример 6.5.** При некоторой температуре в системе



равновесные концентрации  $O_2$  и  $H_2O$  составили 0,65 и 1,58 моль/дм<sup>3</sup>. Определите равновесные концентрации  $NO$ ,  $NH_3$  и начальные концентрации  $NO$  и  $H_2O$ .

**Решение**

	$4NO_{(г)} + 6H_2O_{(г)} \leftrightarrow 4NH_{3(г)} + 5O_{2(г)}$			
$C_0$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_1$	$C_2$	0	0
$\nu_i$	4	6	4	5
$[ \quad ]$ , моль/дм <sup>3</sup>	$x_1$	1,58	$x_3$	0,65

Составим материальный баланс для реагентов и продуктов реакции:

$$\begin{aligned}1) \text{ Расход} & \left\{ \begin{aligned} \Delta C_{NO} &= C_{0NO} - [NO] = C_1 - [NO] = C_1 - x_1 \\ \Delta C_{H_2O} &= C_{0H_2O} - [H_2O] = C_2 - [H_2O] = C_2 - 1,58 \end{aligned} \right. \\ 2) \text{ Приход} & \left\{ \begin{aligned} \Delta C_{NH_3} &= [NH_3] - 0 = [NH_3] = x_3 \\ \Delta C_{O_2} &= [O_2] - 0 = [O_2] = 0,65 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \end{aligned} \right.\end{aligned}$$

Из соотношения

$$\frac{\Delta C_{NO}}{4} = \frac{\Delta C_{H_2O}}{6} = \frac{\Delta C_{NH_3}}{4} = \frac{\Delta C_{CO_2}}{5}$$

определяем  $\Delta C_{NO}$ ,  $\Delta C_{H_2O}$ ,  $\Delta C_{NH_3}$ , учитывая, что

$$\Delta C_{NH_3} = [NH_3] \text{ и } \Delta C_{O_2} = [O_2] = 0,65 \text{ моль/дм}^3,$$

$$\Delta C_{NO} = \frac{4 \cdot \Delta C_{O_2}}{5} = \frac{4[O_2]}{5} = \frac{4 \cdot 0,65}{5} = 0,52 \text{ моль/дм}^3,$$

$$\Delta C_{H_2O} = \frac{6 \cdot [O_2]}{5} = \frac{6 \cdot 0,65}{5} = 0,78 \text{ моль/дм}^3,$$

$$\Delta C_{NH_3} = \frac{4 \cdot [O_2]}{5} = \frac{4 \cdot 0,65}{5} = 0,52 \text{ моль/дм}^3 \text{ или}$$

$$\Delta C_{NH_3} = x_3 = [NH_3] = 0,52 \text{ моль/дм}^3.$$

Из выражения закона действующих масс (ЗДМ) определяем  $[NO]$

$$K_c = \frac{[NH_3]^4 \cdot [O_2]^5}{[NO]^4 \cdot [H_2O]^6} = \frac{(0,52)^4 \cdot (0,65)^5}{(x_1)^4 \cdot (1,58)^6} = \frac{0,000545}{(x_1)^4} = \frac{5,45 \cdot 10^{-4}}{(x_1)^4} = 1,54 \cdot 10^{-5}$$

$$x_1 = \sqrt[4]{\frac{5,45 \cdot 10^{-4}}{1,54 \cdot 10^{-5}}} = 2,44 \text{ или } [NO] = 2,44 \text{ моль/дм}^3;$$

Рассчитываем начальные концентрации  $NO$  и  $H_2O$

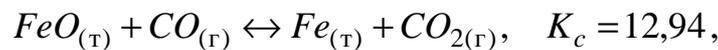
$$C_{0_{NO}} = C_1 = \Delta C_{NO} + [NO] = 0,52 + 2,44 = 2,96 \text{ моль/дм}^3$$

$$C_{0_{H_2O}} = C_2 = \Delta C_{H_2O} + [H_2O] = 0,78 + 1,58 = 2,36 \text{ моль/дм}^3$$

**Ответ:**  $[NH_3] = 0,52 \text{ моль/дм}^3$ ,  $[NO] = 2,44 \text{ моль/дм}^3$ ,

$$C_{0_{NO}} = 2,96 \text{ моль/дм}^3, \quad C_{0_{H_2O}} = 2,36 \text{ моль/дм}^3.$$

**Пример 6.6.** При  $T = const$  рассчитайте равновесные концентрации газообразных веществ в системе



если начальная концентрация  $CO$  составила  $1,98 \text{ моль/дм}^3$ .

**Решение**

	$FeO_{(г)}$	$+ CO_{(г)}$	$\leftrightarrow Fe_{(г)}$	$+ CO_{2(г)}$
$C_0$ , моль/дм <sup>3</sup>	–	1,98	–	0
$\nu_i$	1	1	1	1
$[ ]$ , моль/дм <sup>3</sup>	–	$x_1$	–	$x_2$

Составим материальный баланс для газообразных реагентов и продуктов реакции

$$\text{Расход: } \Delta C_{CO} = C_0(CO) - [CO] = 1,98 - x_1$$

$$\text{Приход: } \Delta C_{CO_2} = [CO_2] - C_0(CO_2) = x_2 - 0 = x_2.$$

Из соотношения  $\frac{\Delta C_{CO}}{1} = \frac{\Delta C_{CO_2}}{1}$  следует, что

$$\Delta C_{CO} = \Delta C_{CO_2} \text{ или } 1,98 - x_1 = x_2.$$

$$\text{Тогда } K_c = \frac{[CO_2]}{[CO]} = \frac{x_2}{x_1} = \frac{1,98 - x_1}{x_1} = 12,94$$

$$1,98 - x_1 = 12,94x_1 \quad 13,94x_1 = 1,98$$

$$x_1 = \frac{1,98}{13,94} = 0,142 \text{ или } [CO] = 0,142 \text{ моль/дм}^3$$

$$[CO_2] = x_2 = 1,98 - 0,142 = 1,84 \text{ моль/дм}^3.$$

**Ответ:**  $[CO] = 0,142 \text{ моль/дм}^3$ ,  $[CO_2] = 1,84 \text{ моль/дм}^3$ .

При описании химического равновесного процесса наряду с равновесными концентрациями необходимо знать равновесный выход продукта реакции и равновесную степень превращения реагента.

Равновесный выход продукта ( $\eta$ ) – это отношение количества продукта в состоянии равновесия обратимой реакции ( $n_{равн}$ ) к стехиометрическому количеству этого продукта в той же, но необратимой реакции ( $n_{стех}$ ). Так для реакции  $aA + bB \leftrightarrow dD + qQ$

$$\eta_Q = \frac{n_{равн}(Q)}{n_{стех}(Q)} = \frac{[Q]}{C_{стех}(Q)} \quad (6.3)$$

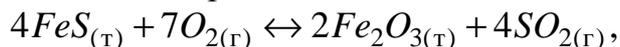
$$\eta_D = \frac{n_{равн}(D)}{n_{стех}(D)} = \frac{[D]}{C_{стех}(D)} \quad (6.4)$$

Глубина протекания обратимой химической реакции может быть охарактеризована также равновесной степенью превращения реагента к моменту достижения равновесия

$$\chi_A = \frac{n_0(A) - n_{равн}(A)}{n_0(A)} = \frac{C_0(A) - [A]}{C_0(A)} = 1 - \frac{[A]}{C_0(A)} \quad (6.5)$$

$$\chi_B = \frac{n_0(B) - n_{равн}(B)}{n_0(B)} = 1 - \frac{[B]}{C_0(B)} \quad (6.6)$$

**Пример 6.7.** Рассчитайте равновесный выход диоксида серы в реакции



если в состоянии равновесия количество  $SO_2$  равно 0,410 моль, а начальный объем  $O_2$  составил 30,2 дм<sup>3</sup> (при н.у.).

**Решение.** Определяем начальное количество вещества  $O_2$

$$n_0(O_2) = \frac{V}{V_n} = \frac{30,2}{22,4} = 1,35 \text{ моль}.$$

Если бы реакция была необратимой, то 1,35 моль  $O_2$  прореагировало бы полностью.

Количество вещества  $SO_2$ , образовавшееся в этом случае, рассчитаем по уравнению реакции из соотношения

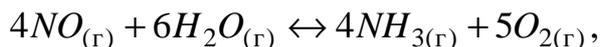
$$\begin{aligned} \frac{n_{\text{стех}}(O_2)}{7} &= \frac{n_{\text{стех}}(SO_2)}{4} \\ \frac{1,35}{7} &= \frac{n_{\text{стех}}(SO_2)}{4} \\ n_{\text{стех}}(SO_2) &= \frac{4 \cdot 1,35}{7} = 0,771 \text{ моль} \end{aligned}$$

Тогда

$$\eta(SO_2) = \frac{n_{\text{равн}}(SO_2)}{n_{\text{стех}}(SO_2)} = \frac{0,410}{0,771} = 0,532 \text{ или } 53,2 \%$$

**Ответ:**  $\eta(SO_2) = 0,532$  или 53,2 %.

**Пример 6.8.** Рассчитайте степень превращения  $NO$  в реакции



если равновесная концентрация  $NO$  равна 0,240 моль/дм<sup>3</sup>, а начальная – 0,760 моль/дм<sup>3</sup>.

**Решение.** Степень превращения  $NO$  рассчитываем по формуле

$$\chi_{NO} = 1 - \frac{[NO]}{C_0(NO)} = 1 - \frac{0,240}{0,760} = 1 - 0,316 = 0,684$$

**Ответ:**  $\chi_{NO} = 0,684$  или 68,4 %.

### 6.3. Смещение химического равновесия

При изменении температуры, давления, концентрации веществ происходит смещение химического равновесия в соответствии с принципом Ле Шателье. В этом случае возникает необходимость расчета новых равновесных концентраций веществ.

Пусть при некоторой температуре ( $T = const$ ) для изучаемой реакции известны равновесные концентрации реагентов и продуктов. Затем увеличивают концентрации реагентов, что вызывает смещение равновесия. Необходимо рассчитать новые равновесные концентрации веществ.

Для этого необходимо вначале рассчитать константу равновесия для изучаемой реакции по известным равновесным концентрациям, затем определить концентрацию веществ после ее увеличения на  $\Delta C_{0i}$

$$C_{0i} = [ \quad ]_i + \Delta C_{0i},$$

где индекс  $i$  соответствует  $i$ -тому веществу в реакции. Полученные величины рассматривают как исходные концентрации веществ перед установлением нового состояния равновесия с новыми равновесными концентрациями.

Если до смещения равновесия концентрации веществ  $A$ ,  $B$ ,  $Q$  и  $D$  в реакции  $aA + bB \leftrightarrow dD + qQ$  равны соответственно  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[Q]$  и  $[D]$ , а смещение равновесия происходит за счет увеличения концентрации веществ  $A$  и  $B$  на величину  $\Delta C_{0A}$  и  $\Delta C_{0B}$ , то тогда значения исходных концентраций перед началом смещения равновесия могут быть представлены равенствами  $C'_{0A} = [A] + \Delta C_{0A}$ ;  $C'_{0B} = [B] + \Delta C_{0B}$ ;  $C'_{0Q} = [Q]$ ;  $C'_{0D} = [D]$ . В процессе установления нового равновесного состояния реакция будет протекать в прямом направлении (в соответствии с принципом Ле Шателье) и изменение концентрации реагентов  $A$  и  $B$  (расход) и продуктов  $Q$  и  $D$  (приход) может быть представлено выражениями

$$1) \frac{\text{для реагентов } A \text{ и } B}{(\text{расход})} : \Delta C'_A = C'_{0A} - [A'] = [A] + \Delta C_{0A} - [A'];$$

$$\Delta C'_B = C'_{0B} - [B'] = [B] + \Delta C_{0B} - [B'],$$

где  $[A']$  и  $[B']$  – новые равновесные концентрации реагентов  $A$  и  $B$ ;

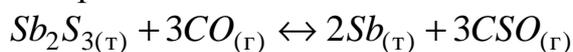
$$2) \frac{\text{для продуктов } Q \text{ и } D}{(\text{приход})} : \Delta C'_Q = [Q'] - C'_{0Q} = [Q'] - [Q];$$

$$\Delta C'_D = [D'] - C'_{0D} = [D'] - [D],$$

где  $[Q']$  и  $[D']$  – новые равновесные концентрации продуктов.

Используя закон действующих масс и полученные выражения для  $\Delta C'_A$ ,  $\Delta C'_B$ ,  $\Delta C'_Q$  и  $\Delta C'_D$ , можно рассчитать новые равновесные концентрации веществ после смещения равновесия.

**Пример 6.9.** При некоторой температуре равновесные концентрации газообразных веществ в реакции



равны:  $[CO] = [CSO] = 0,3$  моль/дм<sup>3</sup>. Рассчитайте новые равновесные концентрации  $CO$  и  $CSO$  после увеличения концентрации  $CO$  на  $0,4$  моль/дм<sup>3</sup>.

**Решение.** Определяем константу равновесия для реакции

$$K_c = \frac{[CSO]^3}{[CO]^3} = \frac{(0,3)^3}{(0,3)^3} = 1$$

Представим необходимые данные в виде таблицы:

	$Sb_2S_{3(г)} + 3CO_{(г)} \leftrightarrow 2Sb_{(г)} + 3CSO_{(г)}$				$K_c = 1$
$\nu_i$	–	3	–	3	
$[ \quad ]$ , моль/дм <sup>3</sup>	–	0,3	–	0,3	
$\Delta C_0$ , моль/дм <sup>3</sup>	–	0,4	–	–	
$C'_0$ , моль/дм <sup>3</sup>	–	0,7	–	0,3	
$[ \quad ]'$ , моль/дм <sup>3</sup>	–	$x_1$	–	$x_2$	

где  $C'_{0(CO)} = [CO] + \Delta C_0 = 0,3 + 0,4 = 0,7$  моль/дм<sup>3</sup> и  $C'_{0(CSO)} = [CSO] = 0,3$  моль/дм<sup>3</sup> – исходные концентрации  $CO$  и  $CSO$  перед смещением равновесия после введения в систему дополнительно  $0,4$  моль/дм<sup>3</sup>  $CO$ . В соответствии с принципом Ле Шателье после изменения концентрации  $CO$  на  $0,4$  моль/дм<sup>3</sup> равновесие сместится в сторону продуктов и установится новое равновесное состояние с новыми равновесными концентрациями:  $[CO]' = x_1$  моль/дм<sup>3</sup> и  $[CSO]' = x_2$  моль/дм<sup>3</sup>.

На основании уравнения реакции запишем выражения для новых равновесных концентраций  $CO$  и  $CSO$

$$\begin{aligned} [CO]' = x_1 &= [CO] + \Delta C_0(CO) - \Delta C'(CO) = \\ &= 0,3 + 0,4 - \Delta C'(CO) = 0,7 - \Delta C'(CO) \end{aligned}$$

$$[CSO]' = x_2 = [CSO] + \Delta C'(CSO) = 0,3 + \Delta C'(CSO)$$

Соотношение между  $\Delta C'(CO)$  и  $\Delta C'(CSO)$  находим по формуле

$$\frac{\Delta C'(CO)}{3} = \frac{\Delta C'(CSO)}{3} \quad \text{или} \quad \Delta C'(CO) = \Delta C'(CSO),$$

тогда

$$K_c = \frac{([CSO]')^3}{([CO]')^3} = \left( \frac{0,3 + \Delta C'(CO)}{0,7 - \Delta C'(CO)} \right)^3 = 1.$$

Введем обозначение  $\Delta C'(CO) = y$ , тогда  $\frac{0,3 + y}{0,7 - y} = \sqrt[3]{1}$ . Отсюда  $y = 0,2$

$$\Delta C'(CO) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$$

$$[CO]' = 0,3 + 0,4 - 0,2 = 0,5 \text{ моль/дм}^3$$

$$[CSO]' = 0,3 + 0,2 = 0,5 \text{ моль/дм}^3.$$

**Ответ:**  $[CO]' = [CSO]' = 0,5 \text{ моль/дм}^3$ .

Направление и степень смещения равновесия можно определить, сравнивая скорости прямой и обратной реакций до и после изменения давления, температуры, концентрации.

**Пример 6.10.** Реакция протекает по уравнению  $3A_{(г)} + 2B_{(г)} \leftrightarrow 2Q_{(г)} + 2D_{(г)}$  с выделением тепла. В какую сторону сместится равновесие этой реакции, если давление увеличить в 2 раза и одновременно повысить температуру на  $30^\circ\text{C}$ ? Температурные коэффициенты прямой и обратной реакций соответственно равны 2,5 и 3,8.

**Решение.** Первоначальные скорости прямой и обратной реакций равны

$$v_{np.} = k_1 \cdot C_A^3 \cdot C_B^2 \text{ и } v_{обр.} = k_2 \cdot C_Q^2 \cdot C_D^2.$$

При увеличении давления в 2 раза концентрация всех реагирующих веществ увеличится в 2 раза.

Тогда

$$v'_{np.} = k_1 \cdot (2C_A)^3 \cdot (2C_B)^2 \text{ и } v'_{обр.} = k_2 \cdot (2C_Q)^2 \cdot (2C_D)^2.$$

В результате увеличения давления в 2 раза скорости прямой и обратной реакций увеличились, о чем свидетельствуют соотношения

$$\frac{v'_{np.}}{v_{np.}} = \frac{32 \cdot k_1 \cdot C_A^3 \cdot C_B^2}{k_1 \cdot C_A^3 \cdot C_B^2} = 32; \quad \frac{v'_{обр.}}{v_{обр.}} = \frac{16 \cdot k_2 \cdot C_Q^2 \cdot C_D^2}{k_2 \cdot C_Q^2 \cdot C_D^2} = 16.$$

Так как скорость прямой реакции увеличилась в 32 раза, а обратной – только в 16 раз, то увеличение давления должно сместить равновесие слева направо. Но в системе одновременно повышают температуру на  $30^\circ$ . При повышении температуры на  $30^\circ$  скорость прямой реакции возрастет в

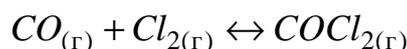
$$\frac{v_{T+30}}{v_T} = \gamma_{np.}^{30} = \gamma_{np.}^3 = 2,5^3 = 15,6 \text{ раза, а скорость обратной реакции в}$$

$$\frac{v_{T+30}}{v_T} = \gamma_{обр.}^3 = 3,8^3 = 54,9 \text{ раза.}$$

Таким образом, поскольку при одновременном увеличении давления в 2 раза и повышении температуры на  $30^\circ$  скорость прямой реакции увеличится в  $(15,6 + 32) = 47,6$  раза, а обратной – в  $(16 + 54,9) = 70,9$  раза, равновесие сместится справа налево.

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

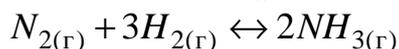
1. При некоторой температуре равновесные концентрации  $CO$ ,  $Cl_2$  и  $COCl_2$  для химической реакции



равны соответственно  $0,25$  моль/дм<sup>3</sup>,  $0,25$  моль/дм<sup>3</sup> и  $0,75$  моль/дм<sup>3</sup>. Рассчитайте: а) константу равновесия  $K_c$ ; б) начальные концентрации  $CO$  и  $Cl_2$ , если они взяты в равномолярном соотношении; в) равновесные концентрации  $CO$ ,  $Cl_2$  и  $COCl_2$ , если начальные концентрации  $CO$  и  $Cl_2$  равны соответственно  $1$  моль/дм<sup>3</sup> и  $2$  моль/дм<sup>3</sup>; г) новые равновесные концентрации  $CO$ ,  $Cl_2$  и  $COCl_2$  после увеличения концентрации  $CO$  на  $0,3$  моль/дм<sup>3</sup>.

Ответ: а)  $12$ ; б)  $C_0(Cl_2) = 1,0$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_0(CO) = 1,0$  моль/дм<sup>3</sup>; в)  $[CO] = 0,07$  моль/дм<sup>3</sup>,  $[Cl_2] = 1,07$  моль/дм<sup>3</sup>,  $[COCl_2] = 0,93$  моль/дм<sup>3</sup>; г)  $[CO]' = 0,12$  моль/дм<sup>3</sup>,  $[Cl_2]' = 0,82$  моль/дм<sup>3</sup>,  $[COCl_2]' = 1,18$  моль/дм<sup>3</sup>.

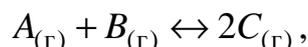
2. В состоянии равновесия концентрации участвующих в реакции



веществ равны моль/дм<sup>3</sup>:  $[N_2] = 0,010$ ;  $[H_2] = 3,6$ ;  $[NH_3] = 0,40$ .

Рассчитайте: а) константу химического равновесия  $K_c$ ; б) начальные концентрации  $N_2$  и  $H_2$ ; в) в каком направлении сместится равновесие, если давление в системе увеличить в 3 раза. Ответ:  $K_c = 0,34$ ;  $C_0(N_2) = 0,21$  моль/дм<sup>3</sup>;  $C_0(H_2) = 4,2$  моль/дм<sup>3</sup>.

3. Определите равновесные концентрации реагирующих веществ, равновесный выход продукта ( $\eta$ ) и степень превращения реагентов ( $\chi_i$ ) в реакции, протекающей по уравнению



если исходные концентрации веществ  $A$  и  $B$  равны соответственно  $0,5$  и  $0,7$  моль/дм<sup>3</sup>, а константа равновесия равна  $K_c = 50$ . Ответ:  $[A] = 0,06$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[B] = 0,26$  моль/дм<sup>3</sup>;  $\eta(C) = 0,88$ ;  $\chi(A) = 0,88$ ;  $\chi(B) = 0,63$ .

#### 4. Константа равновесия реакции



при температуре 873 К равна 1,15. Определите равновесные концентрации  $CO$  и  $CO_2$ , если в начальный момент в реакторе объемом 1 дм<sup>3</sup> находилось 2 моль  $CO$  и 0,3 моль  $CO_2$ . Как изменятся равновесные концентрации газов в системе, если в реактор одновременно ввести 1 моль  $CO$  и 1 моль  $CO_2$ ?

*Ответ:*  $[CO] = 1,07$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[CO_2] = 1,23$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[CO]' = 2,00$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[CO_2]' = 2,30$  моль/дм<sup>3</sup>.

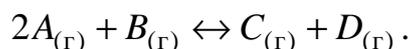
5. При некоторой температуре константа равновесия обратимой реакции



равна 0,96. Рассчитайте: 1) равновесные концентрации  $PCl_5$ ,  $PCl_3$  и  $Cl_2$ , если начальная концентрация  $PCl_5$  равна 1,00 моль/дм<sup>3</sup>; 2) равновесные концентрации  $PCl_5$ ,  $PCl_3$  и  $Cl_2$ , если начальные концентрации  $PCl_5$  и  $Cl_2$  равны  $C(PCl_5) = C(Cl_2) = 1,00$  моль/дм<sup>3</sup>; 3) новые равновесные концентрации  $PCl_5$ ,  $PCl_3$  и  $Cl_2$  после увеличения концентрации хлора в 1,2 раза.

*Ответ:* 1)  $[PCl_3] = [Cl_2] = 0,61$  моль/дм<sup>3</sup>,  $[PCl_5] = 0,39$  моль/дм<sup>3</sup>;  
2)  $[PCl_3] = 0,41$  моль/дм<sup>3</sup>,  $[Cl_2] = 1,41$  моль/дм<sup>3</sup>,  $[PCl_5] = 0,60$  моль/дм<sup>3</sup>;  
3)  $[PCl_3] = 0,37$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[Cl_2] = 1,65$  моль/дм<sup>3</sup>,  $[PCl_5] = 0,63$  моль/дм<sup>3</sup>.

6. Реакция протекает по уравнению



В какую сторону сместится равновесие этой реакции, если давление увеличить в 2,5 раза и одновременно повысить температуру на 40°? Температурные коэффициенты прямой и обратной реакций соответственно равны 2 и 3.

## 7. РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

### 7.1. Расчеты, связанные с растворимостью веществ

Растворимость вещества зависит от его природы и агрегатного состояния до растворения, а также от природы растворителя и температуры приготовления раствора. Самым распространенным жидким растворителем является вода, а большинство растворяющихся в воде веществ – твердые (соли, гидроксиды и др.).

Способность твердого вещества переходить в раствор не беспредельна. В процессе растворения твердого вещества при  $T = const$  наступает момент, когда дальнейшее растворение его прекращается и образовавшийся раствор находится в состоянии гетерогенного равновесия с избытком растворяемого вещества. Такой раствор называется *насыщенным*.

Содержание вещества в насыщенном растворе при  $T = const$  количественно характеризует растворимость этого вещества. Для определения состава насыщенного раствора чаще всего используют *коэффициент растворимости*  $k_S^T$  при температуре  $T$  К

$$k_S^T = \frac{m_B}{m_S}, \quad (7.1)$$

где  $m_B$  – масса безводного растворенного вещества в насыщенном растворе при  $T = const$ ;  $m_S$  – масса растворителя.

Значения  $k_S^T$  при 293, 323 и 353 К для насыщенных водных растворов некоторых веществ приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Коэффициенты растворимости  $k_S^T$  неорганических веществ

№ пп	Вещество	$k_S^T$		
		293 К	323 К	353 К
1	$NH_4Cl$	0,372	0,504	0,656
2	$KClO_3$	0,074	0,193	0,397
3	$CuSO_4$	0,207	0,333	0,550
4	$KNO_3$	0,316	0,815	1,690
5	$NaCl$	0,360	0,370	0,384

Как видно из таблицы, растворимость веществ существенно зависит от температуры. При повышении температуры растворимость большинства твердых веществ увеличивается, т.к. для них  $\Delta H_p > 0$ . Это явление

широко используется для очистки веществ от растворимых примесей методом *перекристаллизации*. Для этого готовят насыщенный раствор очищаемого вещества при повышенной температуре, а затем раствор охлаждают.

При охлаждении раствора растворимость вещества понижается и избыток его выделяется в виде кристаллов. Растворимые примеси остаются в растворе, т.к. для них не достигнуто состояние насыщения. Некоторая часть очищаемого вещества также останется в охлажденном насыщенном растворе, который в лабораторной практике называют маточным. Чем больше уменьшается растворимость вещества при охлаждении раствора, тем выше выход перекристаллизованного вещества.

Многие твердые вещества при кристаллизации из водного раствора образуют кристаллогидраты (например,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  и т.д.). В этом случае при расчете количества воды, необходимой для проведения перекристаллизации, нужно учитывать воду, которая входит в состав кристаллогидрата.

Рассмотрим наиболее часто встречающиеся на практике ситуации, требующие использования при расчетах коэффициента растворимости  $k_S^T$ :

1. *Рассчитать массовую долю и молярную концентрацию растворенного вещества В в насыщенном растворе при  $T = const$ , если известны коэффициент растворимости и плотность раствора.*

В этом случае необходимо вывести формулы, связывающие концентрацию с коэффициентом растворимости, решая совместно систему уравнений

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_p}; \quad k_S^T = \frac{m_B}{m_S}; \quad C_B = \frac{n_B}{V_p}; \quad \rho = \frac{m_p}{V_p}.$$

Отсюда

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_B + m_S} = \frac{1}{1 + \frac{m_S}{m_B}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{k_S^T}} = \frac{k_S^T}{k_S^T + 1};$$

$$\begin{aligned} C_B &= \frac{n_B}{V_p} = \frac{m_B \cdot \rho}{M_B \cdot m_p} = \frac{m_B \cdot \rho}{M_B \cdot (m_B + m_S)} = \\ &= \frac{\rho}{M_B} \cdot \frac{1}{1 + \frac{m_S}{m_B}} = \frac{\rho}{M_B} \cdot \frac{k_S^T}{(k_S^T + 1)} \end{aligned}$$

Таким образом, для расчетов получаем следующие формулы:

$$\omega_B = \frac{k_S^T}{k_S^T + 1},$$

$$C_B = \frac{\rho}{M_B} \cdot \frac{k_S^T}{(k_S^T + 1)},$$

где  $\rho$  – плотность раствора;  $M_B$  – молярная масса растворенного вещества  $B$ .

Проверяем правильность последней формулы

$$\left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \right] = \frac{[\text{КГ/ДМ}^3] \cdot [\text{КГ}]/[\text{КГ}]}{[\text{КГ/МОЛЬ}] \cdot [\text{КГ}]/[\text{КГ}]}$$

*Примечание.* В некоторых справочных таблицах растворимость веществ выражается в граммах растворенного вещества, приходящегося на 100 г растворителя. Это необходимо учитывать при расчетах с использованием формул.

**Пример 7.1.** Определите массовую долю и молярную концентрацию  $KIO_4$  в его насыщенном при 293 К растворе, если  $\rho = 1001 \text{ г/дм}^3$ , а  $k_S^{293} = 0,00400 = 4,00 \cdot 10^{-3}$ .

**Решение.** Для расчетов воспользуемся выведенными формулами

$$\omega(KIO_4) = \frac{k_S^{293}}{k_S^{293} + 1} = \frac{4,00 \cdot 10^{-3}}{4,00 \cdot 10^{-3} + 1} = 3,98 \cdot 10^{-3},$$

или 0,398 %-ный раствор.

$$C(KIO_4) = \frac{\rho}{M(KIO_4)} \cdot \frac{k_S^{293}}{(k_S^{293} + 1)} = \frac{1001}{230} \cdot \frac{4,00 \cdot 10^{-3}}{4,00 \cdot 10^{-3} + 1} = 1,73 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

**Ответ:**  $\omega(KIO_4) = 0,00398$ ;  $C(KIO_4) = 1,73 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ .

2. Установить по коэффициенту  $k_S^T$  теоретическую возможность проведения перекристаллизации веществ охлаждением горячих насыщенных растворов.

В этом случае для установления теоретической возможности проведения перекристаллизации веществ необходимо:

а) из таблицы 7.1 взять значения  $k_S^T$  для выбранных температур  $T_1$  и  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ) для данного вещества  $B$ ;

б) используя формулу (7.1), вычислить массу вещества  $\Delta m_B$ , выделившегося (выкристаллизовавшегося) при охлаждении насыщенного раствора от температуры  $T_2$  до  $T_1$

$$m_B^{T_2} = k_S^{T_2} \cdot m_S$$

$$m_B^{T_1} = k_S^{T_1} \cdot m_S$$

$$\Delta m_B = k_S^{T_2} \cdot m_S - k_S^{T_1} \cdot m_S = m_S (k_S^{T_2} - k_S^{T_1}) \quad (7.2)$$

Чем больше  $\Delta m_B$ , тем выше выход перекристаллизованного вещества и тем целесообразнее использование способа перекристаллизации. Так как  $m_S = const$  для данного опыта, то разность  $k_S^{T_2} - k_S^{T_1}$  может служить критерием возможности проведения перекристаллизации.

**Пример 7.2.** Для каких веществ –  $NaCl$  или  $RbAl(SO_4)_2$  – проведение перекристаллизации наиболее целесообразно, если  $T_1 = 293$  К, а  $T_2 = 353$  К.

**Решение.** Значения коэффициентов растворимости для растворов  $NaCl$  и  $RbAl(SO_4)_2$  при  $T_1 = 293$  К и  $T_2 = 353$  К равны:

а)  $k_S^{293} = 0,359$  и  $k_S^{353} = 0,381$  – для  $NaCl$ ;

б)  $k_S^{293} = 0,016$  и  $k_S^{353} = 0,252$  – для  $RbAl(SO_4)_2$ .

Пусть  $m_S = 100$  г во всех случаях, тогда согласно формуле (7.2)

$$\Delta m(NaCl) = 100(0,381 - 0,359) = 2,2 \text{ г}$$

$$\Delta m(RbAl(SO_4)_2) = 100(0,252 - 0,016) = 23,6 \text{ г}.$$

Полученные значения масс выделившихся веществ при охлаждении их насыщенных растворов показывают, что проведение перекристаллизации наиболее целесообразно для  $RbAl(SO_4)_2$ , т.к. при этом можно получить достаточно высокий выход очищенного вещества.

3. Рассчитать объем воды ( $\rho_{H_2O} = 1,00 \text{ г/см}^3$ ), необходимой для перекристаллизации веществ, если требуется получить определенную массу осадка.

В этом случае необходимо по формуле (7.2) рассчитать  $m_S$ . А так как  $\rho_{H_2O} = 1,00 \text{ г/см}^3$ , то  $m_S \approx V_{H_2O}$ .

**Пример 7.3.** В каком объеме воды необходимо растворить  $KNO_3$  при перекристаллизации из горячего (353 К) насыщенного раствора, если после охлаждения его до 293 К масса осадка должна быть равна 25,00 г?

**Решение.** Значения коэффициентов растворимости для раствора  $KNO_3$  равны

$$k_S^{293} = 0,316 \quad \text{и} \quad k_S^{353} = 1,688.$$

Масса осадка согласно формуле (7.2) равна

$$\Delta m(KNO_3) = m_S \cdot (k_S^{353} - k_S^{293}).$$

Отсюда

$$m_S = \frac{\Delta m(KNO_3)}{k_S^{353} - k_S^{293}} = \frac{25,00}{1,688 - 0,316} = \frac{25,00}{1,372} = 18,2 \text{ г}.$$

Так как  $\rho_{H_2O} = 1,00 \text{ г/см}^3$ , то  $V_{H_2O} = 18,2 \text{ см}^3$ .

**Ответ:**  $V_{H_2O} = 18,2 \text{ см}^3$ .

## 7.2. Расчеты физико-химических свойств разбавленных растворов неэлектролитов

Для проведения расчетов физико-химических свойств разбавленных растворов неэлектролитов необходимо:

1. Внимательно изучить условие задачи, правильно выбрать формулы для расчетов. При необходимости формулы (10.4), (10.5), (10.6), (10.7), приведенные в первой части УМК, преобразовать таким образом, чтобы они были применимы для расчета конкретной величины.

Например, формула  $\pi V_p = n_B RT$  может быть записана в виде

$$\pi V_p = \frac{m_B}{M_B} RT, \text{ что позволяет определить молярную массу вещества } B.$$

2. Уметь выводить формулы для пересчета концентраций, что позволяет получить более общие формулы для расчетов.

Например, для некоторого раствора неэлектролита известно осмотическое давление  $\pi$ , плотность  $\rho$ , давление пара воды  $p^0$  и температура  $T$ . Нужно определить давление насыщенного пара воды над раствором  $p$ .

В этом случае основными (базовыми) формулами являются

$$\pi = C_B RT \quad \text{и} \quad \frac{p^0 - p}{p^0} = X_B.$$

Установим связь между  $C_B$  и  $X_B$ , как показано в разделе 3 «Расчет концентраций веществ» данного УМК, и в результате получим выражение

$$C_B = \frac{\rho}{M_B + \left(\frac{1 - X_B}{X_B}\right)M_S}$$

$$\text{или } X_B = \frac{C_B \cdot M_B}{\rho - C_B \cdot M_B + C_B \cdot M_S}.$$

Подставив в любое из этих выражений  $C_B = \frac{\pi}{RT}$  и  $X_B = \frac{p^0 - p}{p^0}$ , получим искомую формулу, с помощью которой можно рассчитать давление пара воды над раствором

$$p = p^0 - \frac{p^0 \pi M_B}{\rho RT - \pi M_B + \pi M_S}. \quad (7.3)$$

Проверим правильность полученной формулы

$$[\text{кПа}] = [\text{кПа}] - \frac{[\text{кПа}] \cdot [\text{кПа}] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{моль}}\right]}{\left[\frac{\text{кг}}{\text{дм}^3}\right] \cdot \left[\frac{\text{кПа} \cdot \text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right] \cdot [\text{К}] - [\text{кПа}] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{моль}}\right] + [\text{кПа}] \cdot \left[\frac{\text{кг}}{\text{моль}}\right]}.$$

Таким образом, мы вывели формулу, которая позволяет рассчитать давление пара над раствором по известному осмотическому давлению для любого раствора и любой температуры.

3. Уметь использовать факторы, позволяющие проводить расчеты при минимуме информации, например, упрощая формулы. Так в некоторых случаях, когда речь идет об очень разбавленных растворах, возможно упрощение формул, например, при расчете массовой доли вещества  $B$

$$\omega(B) = \frac{m_B}{m_B + m_S} \approx \frac{m_B}{m_S},$$

его молярной доли

$$X_B = \frac{n_B}{n_B + n_S} \approx \frac{n_B}{n_S},$$

или молярной концентрации

$$C_B = \frac{n_B}{V_p} = \frac{n_B \cdot \rho}{m_B + m_S} \approx \frac{n_B \cdot \rho}{m_S} \approx \frac{n_B \cdot \rho}{n_S \cdot M_S}$$

т.к.  $m_B \ll m_S$  и  $n_B \ll n_S$ .

Это позволяет решать задачи для таких растворов, считая плотность раствора равной плотности воды.

Рассмотрим некоторые примеры расчетов физико-химических свойств разбавленных растворов неэлектролитов.

**Пример 7.4.** При 305 К давление пара водного раствора некоторого неэлектролита составляет 4731 Па, а давление пара воды при этой же температуре 4753 Па. Вычислить осмотическое давление раствора при этой температуре, приняв плотность раствора равной единице ( $\rho = 1,000 \text{ кг/дм}^3$ ).

**Решение.** Так как в задаче речь идет о давлении пара и осмотическом давлении, необходимо прежде всего использовать формулы  $\frac{p^0 - p}{p^0} = X_B$  и  $\pi = C_B RT$ , а также учесть тот факт, что в условии задачи не указан неэлектролит, т.е. неизвестна величина  $M_B$ . Поэтому при выводе уравнения, связывающего концентрации  $C_B$  и  $X_B$ , необходимо учесть сильное разбавление раствора ( $\rho = 1,000 \text{ кг/дм}^3$ ).

Тогда, как уже отмечено выше,

$$C_B = \frac{n_B}{V_p} \approx \frac{n_B \cdot \rho}{n_S \cdot M_S}.$$

Решая систему уравнений

$$C_B \approx \frac{n_B \cdot \rho}{n_S \cdot M_S}, \quad X_B = \frac{n_B}{n_B + n_S} = \frac{1}{1 + \frac{n_S}{n_B}}, \quad \frac{p^0 - p}{p^0} = X_B, \quad \pi = C_B RT,$$

получим формулу для расчета осмотического давления очень разбавленного раствора любого неэлектролита

$$\pi \approx \left( \frac{p^0 - p}{p} \right) \cdot \frac{\rho}{M_S} \cdot RT.$$

Проверим правильность формулы и выбор единиц измерения всех входящих в нее параметров

$$[\text{кПа}] = \frac{[\text{кПа}] \cdot [\text{кг/дм}^3]}{[\text{кПа}] \cdot [\text{кг/моль}]} \cdot \left[ \frac{\text{кПа} \cdot \text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] \cdot [\text{К}].$$

Рассчитаем осмотическое давление, подставив в формулу численные значения в соответствующих единицах измерения

$$\pi = \left( \frac{4,753 - 4,731}{4,731} \right) \cdot \frac{1,000 \cdot 8,31 \cdot 305}{18,00 \cdot 10^{-3}} = 655 \text{ кПа}$$

**Ответ:**  $\pi = 655 \text{ кПа}$ .

**Пример 7.5.** Вычислить температуру замерзания (отвердевания) 10,0 %-ного раствора глицерина  $C_3H_8O_3$  в воде.

**Решение.** Для вычисления температуры замерзания необходимо знать  $\Delta T_{омв.}$  для данного раствора. Величину  $\Delta T_{омв.}$  можно рассчитать по формуле (10.6), если известна концентрация  $C_m(C_3H_8O_3)$ . Установим связь между  $C_m(B)$  и  $\omega(B)$  раствора. Для этого воспользуемся формулой

$$C_m(B) = \frac{\omega(B)}{(1 - \omega(B)) \cdot M_B}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta T_{омв.} &= K_T \cdot C_m = K_T \cdot \frac{\omega(B)}{(1 - \omega(B)) \cdot M_B} = \\ &= 1,86 \cdot \frac{0,100}{(1 - 0,100) \cdot 0,0920} = 1,86 \cdot \frac{0,100}{0,900 \cdot 0,0920} = 2,25 \text{ К} \end{aligned}$$

Температура замерзания 10,0 %-ного раствора глицерина в воде равна

$$T = 273,15 - 2,25 = 270,9 \text{ К} \quad (-2,25 \text{ }^\circ\text{C})$$

**Ответ:**  $T = 270,9 \text{ К} \quad (-2,25 \text{ }^\circ\text{C})$ .

**Пример 7.6.** Водный раствор глицерина замерзает при температуре 270,36 К. Вычислить число молей глицерина, приходящихся на каждые 100 молей воды, и давление пара над раствором при 293,15 К. Давление пара воды при 293,15 К равно 2,34 кПа.

**Решение.** Выведем формулу для расчета отношения  $\frac{n(B)}{n(S)}$  из (10.6)

$$\Delta T_{омв.} = K_T \cdot C_m = \frac{n(B)}{m_S} \cdot K_T = \frac{n(B)}{n_S \cdot M_S} \cdot K_T \quad \text{или} \quad \frac{n(B)}{n_S} = \frac{\Delta T_{омв.} \cdot M_S}{K_T}.$$

В данной задаче  $n(H_2O) = 100$  моль,  $\Delta T_{омв.} = 273,15 - 270,36 = 2,79 \text{ К}$ ,  $M(H_2O) = 0,0180 \text{ кг/моль}$ ,  $K_T = 1,86 \frac{\text{К} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}$ . Рассчитаем  $n(C_3H_8O_3)$ , приходящееся на 100 моль воды

$$n(C_3H_8O_3) = \frac{n(H_2O) \cdot \Delta T_{омв.} \cdot M(H_2O)}{K_T} = \frac{100 \cdot 2,79 \cdot 0,0180}{1,86} = 2,70 \text{ моль}.$$

Для расчета давления пара над раствором необходимо совместно решить уравнения

$$\Delta T_{омв.} = K_T \cdot C_m(B) \quad \text{и} \quad \frac{p^0 - p}{p^0} = X_B.$$

Для этого необходимо вывести формулу, связывающую  $C_m(B)$  и  $X_B$ . Воспользуемся формулой

$$C_m(B) = \frac{X(B)}{(1 - X(B)) \cdot M_S}$$

Тогда

$$\Delta T_{омв.} = \frac{K_T \cdot X(B)}{(1 - X(B)) \cdot M_S} = \frac{K_T \cdot \left( \frac{p^0 - p}{p^0} \right)}{M_S \cdot \left( 1 - \frac{p^0 - p}{p^0} \right)} = \frac{K_T \cdot (p^0 - p)}{M_S \cdot p}$$

$$\text{или } p = \frac{K_T \cdot p^0}{M_S \cdot \Delta T_{омв.} + K_T}$$

Проверим правильность выведенной формулы

$$[\text{кПа}] = \frac{[\text{К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}] \cdot [\text{кПа}]}{[\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}] \cdot [\text{К}] + [\text{К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}]}$$

Вычисляем давление пара над раствором при 293,15 К

$$p = \frac{1,86 \cdot 2,34}{0,0180 \cdot 2,79 + 1,86} = \frac{4,35}{1,91} = 2,28 \text{ кПа}.$$

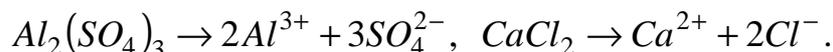
**Ответ:**  $n(C_3H_8O_3) = 2,70$  моль;  $p = 2,28$  кПа.

### 7.3. Расчеты физико-химических свойств разбавленных растворов электролитов

В растворах электролитов вследствие электролитической диссоциации число сольватированных частиц увеличивается. А так как ионы несут электрический заряд, значительно увеличивается число молекул растворителя, участвующих в процессе сольватации. Поэтому различия между свойствами чистого растворителя и раствора в этом случае проявляются сильнее, чем в разбавленных растворах неэлектролитов.

Особенностью решения задач в данном случае является необходимость учитывать при расчетах факт диссоциации электролита с помощью изотонического коэффициента  $i$  и степени диссоциации  $\alpha$ . Для этого необходимо использовать формулы (11.2.), (11.3), (11.4) и (11.5), приведенные в первой части УМК, и уравнение диссоциации электролита, которое

позволяет определить число ионов, образующихся при диссоциации молекул. Например,



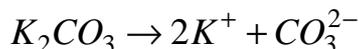
В первом случае образуется 5, а во втором – 3 иона.

Если в условии задачи указывается, что данный раствор электролита изотоничен какому-либо раствору неэлектролита, то это свидетельствует об одинаковых физико-химических свойствах этих растворов (у них одинаковое давление пара над раствором, осмотическое давление,  $\Delta T_k$  и  $\Delta T_{отв.}$  и т.д.). Для получения конечных расчетных формул необходимо уметь выводить формулы для пересчета концентраций (часть 2 УМК, глава 3), а также преобразовывать их в удобный для расчета вид.

Рассмотрим примеры решения некоторых задач.

**Пример 7.7.** При 273,15 К осмотическое давление 0,100 н раствора карбоната калия равно 272,6 кПа. Определить кажущуюся степень диссоциации  $\alpha$   $K_2CO_3$  в растворе.

**Решение.**  $K_2CO_3$  в водном растворе – сильный электролит и диссоциирует по уравнению



В результате образуются 3 иона, т.е.  $m = 3$ .

Для расчета  $\alpha$  необходимо использовать формулу

$$\alpha = \frac{i-1}{m-1}.$$

Величину изотонического коэффициента  $i$  можно определить из уравнения

$$\pi = iC_B RT,$$

если известна молярная концентрация раствора. В условии задачи приведено значение молярной концентрации эквивалентов  $K_2CO_3$  (нормальность). Поэтому необходимо воспользоваться формулой перехода от нормальности к молярности раствора

$$C\left(\frac{1}{z}B\right) = z_B \cdot C(B).$$

Тогда

$$\pi = i \frac{C\left(\frac{1}{z}B\right)}{z_B} RT \quad \text{и} \quad i = \frac{\pi \cdot z_B}{C\left(\frac{1}{z}B\right) RT}.$$

В результате получаем формулу для расчета  $\alpha$

$$\alpha = \frac{\frac{\pi \cdot z_B}{C \left( \frac{1}{z} B \right) RT} - 1}{m - 1}$$

Проверяем ее правильность

$$[ ] = \frac{\frac{[\text{кПа}]}{\left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{дм}^3} \right]} \cdot \left[ \frac{\text{кПа} \cdot \text{дм}^3}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}} \right] \cdot [\text{К}]}{[ ]}$$

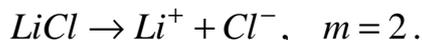
Рассчитываем значение  $\alpha$ , учитывая, что для  $K_2CO_3$   $z = 2$

$$\alpha = \frac{\frac{272,6 \cdot 2}{0,100 \cdot 8,31 \cdot 273} - 1}{3 - 1} = \frac{2,40 - 1}{3 - 1} = \frac{1,40}{2} = 0,70$$

**Ответ:**  $\alpha = 0,70$  (70 %).

**Пример 7.8.** В каком объеме раствора должен быть растворен 1 моль сахара, чтобы раствор был изотоничен с 0,100 н раствором  $LiCl$ , кажущаяся степень диссоциации которого в растворе равна 0,900?

**Решение.** В водном растворе  $LiCl$  – сильный электролит и диссоциирует по уравнению



Растворы изотоничны, поэтому обладают одинаковыми физико-химическими свойствами. Какое свойство необходимо выбрать в данной задаче? Так как концентрация  $LiCl$  выражена в моль/дм<sup>3</sup> (нормальность), то для расчетов больше всего подходит осмотическое давление.

Обозначим осмотическое давление раствора сахара  $\pi_1$ , а раствора  $LiCl$  –  $\pi_2$ , тогда

$$\pi_1 = C(\text{сахара}) \cdot RT \quad \text{и} \quad \pi_2 = iC(LiCl) \cdot RT.$$

По условию задачи  $\pi_1 = \pi_2$ , а значит

$$C(\text{сахара}) \cdot RT = iC(LiCl) \cdot RT$$

$$\text{или } C(\text{сахара}) = iC(LiCl).$$

Учитывая, что  $i = 1 + \alpha(m - 1)$  и  $C\left(\frac{1}{1} LiCl\right) = C(LiCl)$ , получим

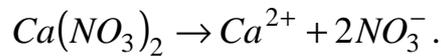
$$C(\text{сахара}) = [1 + \alpha(m - 1)]C\left(\frac{1}{1} LiCl\right) = [1 + 0,900(2 - 1)] \cdot 0,100 = 0,190 \text{ моль/дм}^3.$$

Значит, в  $1,00 \text{ дм}^3$  раствора содержится  $0,190$  моль сахара, а  $1$  моль должен быть растворен в  $\frac{1,00}{0,190} = 5,26 \text{ дм}^3$  раствора.

**Ответ:**  $V_p = 5,26 \text{ дм}^3$ .

**Пример 7.9.** Кажущаяся степень диссоциации  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в  $0,800$  н растворе при  $290,15 \text{ К}$  равна  $0,775$ . Вычислите изотонический коэффициент для этого раствора. Чему равны давление насыщенного пара над раствором, его температура кипения и замерзания? Давление пара над чистой водой при  $290,15 \text{ К}$  равно  $1937 \text{ Па}$ . Плотность раствора равна  $1,05 \text{ г/см}^3$ .

**Решение.** В растворе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  диссоциирует по уравнению



Значит  $m = 3$  и тогда

$$\alpha = \frac{i-1}{m-1} = 0,775 = \frac{i-1}{3-1} = \frac{i-1}{2}.$$

Отсюда  $i = 2 \cdot 0,775 + 1 = 2,55$ .

Давление насыщенного пара над раствором электролитов определяют с использованием формулы

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = \frac{in_B}{in_B + n_S} = \frac{i}{i + \frac{n_S}{n_B}}.$$

Отсюда

$$p = p^0 \left( \frac{\frac{n_S}{n_B}}{i + \frac{n_S}{n_B}} \right).$$

Отношение  $\frac{n_B}{n_S}$  выражаем через известную молярную концентрацию эквивалентов (нормальность) электролита

$$C\left(\frac{1}{z} B\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z} B\right)}{V_p} = \frac{n_B \cdot z_B \cdot \rho}{n_B \cdot M_B + n_S \cdot M_S} = \frac{z_B \cdot \rho}{M_B + \frac{n_S}{n_B} \cdot M_S}.$$

После преобразований получаем

$$\frac{n_S}{n_B} = \frac{z_B \cdot \rho - M_B \cdot C\left(\frac{1}{z} B\right)}{C\left(\frac{1}{z} B\right) \cdot M_S}$$

и тогда конечная формула для расчета давления пара над раствором электролита принимает следующий вид

$$p = p^0 \cdot \left( \frac{z_B \cdot \rho - M_B \cdot C\left(\frac{1}{z} B\right)}{i \cdot M_S \cdot C\left(\frac{1}{z} B\right) + z_B \cdot \rho - M_B \cdot C\left(\frac{1}{z} B\right)} \right).$$

Подставив в полученную формулу значения  $z = 2$ ,  $\rho = 1050$  г/дм<sup>3</sup>,  $M_B = 164,0$  г/моль,  $C\left(\frac{1}{2} Ca(NO_3)_2\right) = 0,800$  моль/дм<sup>3</sup>,  $M_{H_2O} = 18,0$  г/моль,  $p^0 = 1937$  Па, получаем

$$p = 1937 \cdot \left( \frac{2 \cdot 1050 - 164,0 \cdot 0,800}{2,55 \cdot 18,0 \cdot 0,800 + 2 \cdot 1050 - 164,0 \cdot 0,800} \right) = 1901 \text{ Па.}$$

Для расчета  $\Delta T_{\text{кип.}}$  и  $\Delta T_{\text{отв.}}$  необходимо знать моляльность раствора  $C_m$ , чтобы воспользоваться формулами

$$\Delta T_{\text{кип.}} = i \cdot \mathcal{E}_T \cdot C_m$$

$$\Delta T_{\text{отв.}} = i \cdot K_T \cdot C_m$$

Выведем формулу, позволяющую определить  $C_m(B)$  с использованием значений  $C\left(\frac{1}{z} B\right)$

$$C\left(\frac{1}{z} B\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z} B\right)}{V_p} = \frac{n_B \cdot z_B \cdot \rho}{n_B \cdot M_B + m_S} = \frac{z_B \cdot \rho}{M_B + \frac{m_S}{n_B}} = \frac{z_B \cdot \rho}{M_B + \frac{1}{C_m(B)}},$$

ИЛИ

$$C_m(B) = \frac{C\left(\frac{1}{z} B\right)}{z_B \cdot \rho - M_B \cdot C\left(\frac{1}{z} B\right)}.$$

Следовательно, для расчета  $\Delta T_{\text{кип.}}$  и  $\Delta T_{\text{отв.}}$  необходимо использовать следующие формулы:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = i \cdot \mathcal{E}_T \cdot \left( \frac{C \left( \frac{1}{z} B \right)}{z_B \cdot \rho - M_B \cdot C \left( \frac{1}{z} B \right)} \right), \quad \Delta T_{\text{отв.}} = i \cdot K_T \cdot \left( \frac{C \left( \frac{1}{z} B \right)}{z_B \cdot \rho - M_B \cdot C \left( \frac{1}{z} B \right)} \right).$$

Подставив в эти уравнения значения  $i = 2,55$ ,  $\mathcal{E}_T = 0,52 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}$ ,  $K_T = 1,86 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}$ ,  $C \left( \frac{1}{2} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \right) = 0,800 \text{ моль/дм}^3$ ,  $\rho = 1,05 \text{ кг/дм}^3$ ,  $z = 2$ ,  $M(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,164 \text{ кг/моль}$ , получаем

$$\Delta T_{\text{кип.}} = 2,55 \cdot 0,52 \cdot \left( \frac{0,800}{2 \cdot 1,05 - 0,164 \cdot 0,800} \right) = 0,54 \text{ К}$$

$$\Delta T_{\text{отв.}} = 2,55 \cdot 1,86 \cdot \left( \frac{0,800}{2 \cdot 1,05 - 0,164 \cdot 0,800} \right) = 1,94 \text{ К}.$$

Определяем температуру кипения и замерзания раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , учитывая, что  $T_{\text{кип.}}(\text{H}_2\text{O}) = 373,15 \text{ К}$ , а  $T_{\text{отв.}}(\text{H}_2\text{O}) = 273,15 \text{ К}$

$$\Delta T_{\text{кип.}}(\text{раствора}) = T_{\text{кип.}}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta T_{\text{кип.}} = 373,15 + 0,54 = 373,69 \text{ К}$$

$$\Delta T_{\text{отв.}}(\text{раствора}) = T_{\text{отв.}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta T_{\text{отв.}} = 273,15 - 1,94 = 271,21 \text{ К}.$$

**Ответ:**  $i = 2,55$ ,  $p = 1901 \text{ Па}$ ,  $\Delta T_{\text{кип.}} = 373,69 \text{ К}$ ,  $\Delta T_{\text{отв.}} = 271,21 \text{ К}$ .

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. В 500,0 г воды растворено при нагревании 300,0 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Определите массу  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , выделившуюся из этого раствора при охлаждении его до 323 К. *Ответ:* 48,0 г.

2. Определите массовую долю и молярность  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в его насыщенном растворе при 293 К, если  $\rho = 1,074 \text{ кг/дм}^3$ . *Ответ:* 0,111; 5,44 моль/дм<sup>3</sup>.

3. Для каких веществ –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $\text{KClO}_3$  – проведение перекристаллизации наиболее целесообразно в интервале температур 293 – 353 К?

4. В каком объеме воды необходимо растворить  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при перекристаллизации из горячего (353 К) насыщенного раствора, если после охлаждения его до 293 К масса осадка должна быть равна 40,0 г?

*Ответ:* 0,141 дм<sup>3</sup>.

5. Определите, будет ли при 323 К 18,0 %-ный раствор  $CuSO_4$  насыщенным. Что произойдет с ним при охлаждении до 293 К? Сколько граммов  $CuSO_4$  необходимо добавить к 100,0 г 18,0 %-ного раствора  $CuSO_4$ , чтобы раствор стал насыщенным при 353 К? Определите массу  $CuSO_4$ , выделившуюся из этого раствора после охлаждения его до 293 К. *Ответ:* 27,1 г; 28,1 г.

6. Составьте самостоятельно несколько задач с использованием коэффициентов растворимости  $KNO_3$  и  $NaCl$ .

7. К 100,0 см<sup>3</sup> 0,500 М водного раствора сахарозы  $C_{12}H_{22}O_{11}$  добавили 300,0 см<sup>3</sup> воды. Определите осмотическое давление полученного раствора при 298 К. Во сколько раз изменилось осмотическое давление после прибавления воды? *Ответ:* в 4 раза.

8. Осмотическое давление раствора, содержащего в 1,000 дм<sup>3</sup> 3,20 г неэлектролита, равно  $2,42 \cdot 10^5$  Па при 293 К. Определите молярную массу неэлектролита.

9. Раствор, содержащий 3,20 г  $C_2H_5OH$  в 1,000 дм<sup>3</sup> воды при 293 К, изотоничен с раствором глюкозы  $C_6H_{12}O_6$ . Какая масса глюкозы содержится в 1,000 дм<sup>3</sup> раствора? *Ответ:* 12,5 г.

10. Чему равно давление насыщенного пара над 10,0 %-ным раствором карбамида  $CO(NH_2)_2$  при 373 К? *Ответ:* 98,0 кПа.

11. При некоторой температуре давление насыщенного пара над раствором, содержащим 31,00 г анилина  $C_6H_5NH_2$  в 30 моль эфира, равна 72,08 кПа. Вычислить давление насыщенного пара над чистым эфиром при этой температуре. *Ответ:* 72,88 кПа.

12. Давление насыщенного пара воды при 303 К составляет 4245,2 Па. Какую массу сахара  $C_{12}H_{22}O_{11}$  следует растворить в 800 г воды для получения раствора, давление насыщенного пара над которым на 33,3 Па меньше давления насыщенного пара над водой? Вычислить массовую долю (%) сахара в растворе. Чему равна температура замерзания и кипения полученного раствора. *Ответ:* 120 г; 13,0 %; 0,82 К; 0,23 К.

13. При 313 К давление насыщенного пара водного раствора некоторого неэлектролита составляет 4833 Па, а давление пара воды при той же температуре 4855 Па. Вычислить осмотическое давление раствора при той же температуре, приняв плотность раствора равной 1,00 г/см<sup>3</sup>. *Ответ:* 655 кПа.

14. Раствор, содержащий 0,162 г серы в 20,00 г бензола, кипит при температуре на 0,081 К выше, чем чистый бензол. Рассчитайте молярную массу серы в растворе, если для бензола  $\Delta T = 2,57 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ . Сколько атомов содержится в одной молекуле серы? *Ответ:* 8.

15. Массовые доли углерода, водорода и серы, входящие в состав вещества, соответственно равны 39,34, 8,20 и 52,46 %. Раствор, содержащий 0,200 г этого вещества в 26,00 г бензола, замерзает при температуре на 0,318 К ниже, чем чистый бензол. Определите формулу вещества, если  $K_T$  для бензола равна  $5,10 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ . *Ответ:* 1,82; 0,82.

16. Чему равны изотонический коэффициент и степень ионизации 0,2 М раствора соляной кислоты, если в литре этого раствора содержится  $2,19 \cdot 10^{23}$  ее молекул и ионов.

17. Давление пара 0,107 М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  равно  $1,0082 \cdot 10^5$  Па при 373 К. Определите кажущуюся степень ионизации сульфата натрия в этом растворе. Плотность раствора равна  $1,0115 \text{ г/см}^3$ . *Ответ:* 0,78.

18. Сколько ионов и молекул в сумме содержится в  $1,000 \text{ дм}^3$  0,0100 М раствора уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , если степень ее диссоциации равна 0,0400?

19. Температура кипения 3,20 %-ного раствора  $\text{BaCl}_2$  ( $\rho = 1,027 \text{ г/см}^3$ ) равна 373,358 К. Вычислите изотонический коэффициент и кажущуюся степень ионизации соли в этом растворе, если  $\Delta T$  для воды равна  $0,520 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$ . Рассчитайте осмотическое давление и давление насыщенного пара для этого раствора при 293 К. Давление пара воды при этой температуре равно 2,337 кПа. *Ответ:* 2,51; 0,755; 966 кПа; 2320 Па.

20. Какова температура кристаллизации 0,965 М раствора  $\text{NaNO}_3$ ? Давление насыщенного пара над раствором составляет 2268 Па, а давление пара над водой при той же температуре равно 2338 Па. Плотность раствора  $1,05 \text{ г/см}^3$ . *Ответ:* 270 К.

21. Кажущаяся степень диссоциации хлорида натрия в 0,110 М растворе 0,790. Чему равно осмотическое давление этого раствора при 295 К?

22. Вычислить кажущуюся степень диссоциации  $\text{CaCl}_2$  в 2,16 %-ном растворе ( $\rho = 1,016 \text{ г/см}^3$ ), если температура замерзания такого раствора равна 272,41 К. Рассчитайте осмотическое давление и давление насыщенного пара для этого раствора при 293,15 К. Давление пара над чистой водой при этой температуре равно 2,34 кПа. *Ответ:* 965 кПа; 2,32 кПа.

## 8. РАСЧЕТЫ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ

В связи с тем, что большинство химических реакций в водных растворах электролитов протекают между ионами или между ионами и атомами или молекулами, исключительно важное значение приобретает количественное описание ионных равновесий в таких системах.

В основе расчетов ионных равновесий лежит закон действующих масс, в математической форме которого используются равновесные концентрации в случае разбавленных растворов, близких по свойствам к идеальным, или активности – в случае реальных растворов\*. Для определения активностей ионов необходимы коэффициенты активности, которые рассчитываются по формуле Дебая – Хюккеля

$$\lg y_{\pm} = \frac{-0,5z^2\sqrt{I_c}}{1+\sqrt{I_c}}, \quad (8.1)$$

где  $y_{\pm}$  – средний молярный коэффициент активности;  $z$  – заряд иона;  $I_c$  – ионная сила, связанная с молярной концентрацией ионов  $C_i$  и их зарядом  $z_i$  уравнением

$$I_c = 0,5 \sum_{i=1}^k C_i \cdot z_i^2. \quad (8.2)$$

**Пример 8.1.** Вычислить ионную силу 0,0500 М раствора  $Fe_2(SO_4)_3$ , к одному литру которого добавили 0,0200 моль  $K_2SO_4$ .

**Решение.**  $Fe_2(SO_4)_3$  и  $K_2SO_4$  – сильные электролиты и в растворе диссоциируют полностью. Определим концентрацию ионов:

	$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}$		
$C_{соли}$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,0500	–	–
$C_{ионов}$ , моль/дм <sup>3</sup>	–	$2 \cdot 0,0500$	$3 \cdot 0,0500$
	$K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$		
$C_{соли}$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,0200	–	–
$C_{ионов}$ , моль/дм <sup>3</sup>	–	$0,0200 \cdot 2$	0,0200

\*подробно теоретический материал приведен в теме «Растворы электролитов» (часть 1 УМК).

$$C(Fe^{3+}) = 0,100 \text{ моль/дм}^3$$

$$C(SO_4^{2-}) = 0,150 + 0,0200 = 0,170 \text{ моль/дм}^3$$

$$C(K^+) = 0,0400 \text{ моль/дм}^3$$

По формуле (8.2) рассчитываем ионную силу

$$I_c = 0,5 \cdot (0,100 \cdot 3^2 + 0,170 \cdot 2^2 + 0,0400 \cdot 1^2) = 0,810$$

**Ответ:**  $I_c = 0,810$ .

**Пример 8.2.** Вычислить активность ионов в 0,0500 М растворе  $Fe_2(SO_4)_3$ , к 1,00 дм<sup>3</sup> которого добавили 0,0200 моль  $K_2SO_4$  (см. пример 8.1).

**Решение.** Ионная сила в данном растворе равна 0,810 (см. пример 8.1). Находим коэффициенты активности ионов по формуле (8.1)

$$\lg y_{Fe^{3+}} = \frac{-0,5 \cdot 3^2 \sqrt{0,810}}{1 + \sqrt{0,810}} = -2,1316,$$

отсюда  $y_{Fe^{3+}} = 0,0074$ ;

$$\lg y_{SO_4^{2-}} = \frac{-0,5 \cdot 2^2 \sqrt{0,810}}{1 + \sqrt{0,810}} = -0,9474,$$

отсюда  $y_{SO_4^{2-}} = 0,113$ ;

$$\lg y_{K^+} = \frac{-0,5 \cdot 1^2 \sqrt{0,810}}{1 + \sqrt{0,810}} = -0,2368,$$

отсюда  $y_{K^+} = 0,580$ .

Активность ионов  $Fe^{3+}$ ,  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$  составляет соответственно

$$a(Fe^{3+}) = y_{Fe^{3+}} \cdot C_{Fe^{3+}} = 0,0074 \cdot 0,100 = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3;$$

$$a(K^+) = y_{K^+} \cdot C_{K^+} = 0,580 \cdot 0,0400 = 0,0232 \text{ моль/дм}^3;$$

$$a(SO_4^{2-}) = y_{SO_4^{2-}} \cdot C_{SO_4^{2-}} = 0,113 \cdot 0,170 = 0,0192 \text{ моль/дм}^3.$$

**Ответ:**  $a(Fe^{3+}) = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ;  $a(K^+) = 0,0232 \text{ моль/дм}^3$ ;

$$a(SO_4^{2-}) = 0,0192 \text{ моль/дм}^3.$$

Ионные равновесия в растворах можно разделить на две большие группы равновесий: *гомогенные* и *гетерогенные*. В последнем случае в равновесии участвуют различные фазы.

## 8.1. Расчет ионных равновесий в гетерогенных системах

К гетерогенным равновесиям относятся те фазовые равновесия, при которых в одной из равновесных жидких фаз находятся ионы. Такие равновесия характеризуются произведением растворимости  $PP$ . Значения произведения растворимости для некоторых малорастворимых электролитов приведены в табл. 8.1. Для малорастворимого сильного электролита  $A_nB_m$

$$PP(A_nB_m) = (a_+)^n \cdot (a_-)^m, \quad (8.4)$$

где  $a_+$  и  $a_-$  – активности катионов  $A^{z+}$  и анионов  $B^{z-}$ .

При концентрации малорастворимого электролита, не превышающей 0,0100 моль/дм<sup>3</sup>, и отсутствии в растворе хорошо растворимого сильного электролита, заметно влияющего на ионную силу раствора, вместо активностей в выражении для  $PP$  можно использовать равновесные концентрации ионов

$$PP(A_nB_m) = [A^{z+}]^n \cdot [B^{z-}]^m. \quad (8.5)$$

Если растворимость малорастворимого электролита равна  $S$  моль/дм<sup>3</sup>, то

$$PP(A_nB_m) = n^n \cdot m^m \cdot S^{(n+m)}. \quad (8.6)$$

При введении в насыщенный раствор малорастворимого электролита другого, но хорошо растворимого электролита, содержащего одноименные катион или анион, растворимость малорастворимого электролита уменьшается (эффект одноименного иона). При точных расчетах растворимости малорастворимого электролита необходимо учитывать изменение ионной силы за счет хорошо растворимого сильного электролита. Повышение ионной силы приводит к увеличению растворимости (эффект ионной силы или солевой эффект).

При проведении реакций в растворе, в результате которых ожидается образование осадка, должны выполняться определенные требования, а именно: образование осадка малорастворимого сильного электролита  $A_nB_m$  произойдет только тогда, когда после смешивания растворов реагентов в конечном объеме смеси будет соблюдаться соотношение

$$(C_{A^{z+}})^n \cdot (C_{B^{z-}})^m > PP(A_nB_m)$$

или при учете влияния ионной силы

$$(a_{A^{z+}})^n \cdot (a_{B^{z-}})^m > PP(A_nB_m).$$

Если условие выпадения осадка не выполняется, то образования осадка не будет.

Рассмотрим наиболее типичные расчеты, связанные с гетерогенными равновесиями:

1. Известно произведение растворимости малорастворимого в воде вещества. Необходимо рассчитать растворимость (моль/дм<sup>3</sup> и г/дм<sup>3</sup>) данного вещества и равновесную молярную концентрацию катионов и анионов в насыщенном растворе при 298 К (значения ПР приведены в табл. 8.1).

В данном случае необходимо:

а) записать уравнение гетерогенного ионного равновесия с указанием стехиометрических коэффициентов  $n$  и  $m$  перед ионами;

б) с учетом значения  $n$  и  $m$  по формуле (8.6) рассчитать растворимость  $S$  (моль/дм<sup>3</sup>);

в) умножив растворимость  $S$  на молярную массу малорастворимого вещества, определить значение растворимости в г/дм<sup>3</sup>;

г) определить равновесную концентрацию ионов, учитывая, что

$$[A^{z+}] = nS, \text{ а } [B^{z-}] = mS.$$

**Пример 8.3.** Вывести формулу для расчета растворимости (в моль/дм<sup>3</sup>) в растворе  $Ba_3(PO_4)_2$  ( $ПР = 6 \cdot 10^{-39}$ ) и определить растворимость соли в воде при 293 К.

**Решение.** Запишем уравнение диссоциации  $Ba_3(PO_4)_2$  и выведем формулу, связывающую растворимость  $S$  с ПР для этой соли

	$Ba_3(PO_4)_{2(т)} \leftrightarrow 3Ba_{(р)}^{2+} + 2PO_{4(р)}^{3-}$		
[ ], моль/дм <sup>3</sup>	–	3S	2S

$$\begin{aligned} ПР(Ba_3(PO_4)_2) &= [Ba^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = \\ &= 3^2 \cdot 2^2 \cdot S^{(3+2)} = 108S^5 = 6 \cdot 10^{-39} \end{aligned}$$

Отсюда

$$S = \sqrt[5]{\frac{6 \cdot 10^{-39}}{108}} = 8,9 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3.$$

**Ответ:**  $8,9 \cdot 10^{-9}$  моль/дм<sup>3</sup>.

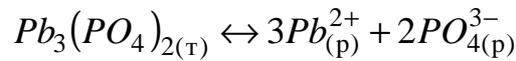
Таблица 8.1

Произведение растворимости малорастворимых сильных электролитов  
в водном растворе при 298 К

Вещество	<i>ПР</i>	Вещество	<i>ПР</i>
<i>AgBr</i>	$5,0 \cdot 10^{-13}$	<i>Ca(OH)<sub>2</sub></i>	$6,3 \cdot 10^{-6}$
<i>AgCN</i>	$7,0 \cdot 10^{-15}$	<i>Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></i>	$1,0 \cdot 10^{-25}$
<i>Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i>	$8,7 \cdot 10^{-12}$	<i>CaSO<sub>4</sub></i>	$3,7 \cdot 10^{-5}$
<i>Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	$1,1 \cdot 10^{-11}$	<i>CdS</i>	$6,5 \cdot 10^{-28}$
<i>AgCl</i>	$1,8 \cdot 10^{-10}$	<i>Co(OH)<sub>2</sub></i>	$1,6 \cdot 10^{-15}$
<i>Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub></i>	$1,2 \cdot 10^{-12}$	<i>Cu(OH)<sub>2</sub></i>	$5,6 \cdot 10^{-20}$
<i>AgI</i>	$2,3 \cdot 10^{-16}$	<i>CuS</i>	$1,4 \cdot 10^{-36}$
<i>AgOH</i> ( <i>Ag<sub>2</sub>O</i> )	$2,0 \cdot 10^{-8}$	<i>Fe(OH)<sub>2</sub></i>	$7,9 \cdot 10^{-16}$
<i>Ag<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></i>	$1,8 \cdot 10^{-18}$	<i>FeS</i>	$3,4 \cdot 10^{-17}$
<i>Ag<sub>2</sub>S</i>	$7,2 \cdot 10^{-50}$	<i>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></i>	$1,5 \cdot 10^{-18}$
<i>Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub></i>	$1,5 \cdot 10^{-14}$	<i>HgS</i>	$1,4 \cdot 10^{-45}$
<i>Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	$1,2 \cdot 10^{-5}$	<i>Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></i>	$3,2 \cdot 10^{-9}$
<i>Al(OH)<sub>3</sub></i>	$5,7 \cdot 10^{-32}$	<i>MgCO<sub>3</sub></i>	$7,9 \cdot 10^{-6}$
<i>AlPO<sub>4</sub></i>	$1,7 \cdot 10^{-19}$	<i>MgF<sub>2</sub></i>	$6,4 \cdot 10^{-9}$
<i>BaCO<sub>3</sub></i>	$4,9 \cdot 10^{-9}$	<i>Mg(OH)<sub>2</sub></i>	$6,8 \cdot 10^{-12}$
<i>BaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	$1,1 \cdot 10^{-7}$	<i>Mn(OH)<sub>2</sub></i>	$2,3 \cdot 10^{-13}$
<i>BaCrO<sub>4</sub></i>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	<i>MnS</i>	$1,1 \cdot 10^{-13}$
<i>BaF<sub>2</sub></i>	$1,7 \cdot 10^{-6}$	<i>Ni(OH)<sub>2</sub></i>	$1,6 \cdot 10^{-14}$
<i>Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></i>	$6,0 \cdot 10^{-39}$	<i>PbCl<sub>2</sub></i>	$1,7 \cdot 10^{-5}$
<i>BaSO<sub>4</sub></i>	$1,8 \cdot 10^{-10}$	<i>PbS</i>	$8,7 \cdot 10^{-29}$
<i>Be(OH)<sub>2</sub></i>	$8,0 \cdot 10^{-22}$	<i>PbSO<sub>4</sub></i>	$1,7 \cdot 10^{-8}$
<i>CaCO<sub>3</sub></i>	$4,4 \cdot 10^{-9}$	<i>Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></i>	$7,9 \cdot 10^{-43}$
<i>CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	$2,3 \cdot 10^{-9}$	<i>SrF<sub>2</sub></i>	$2,5 \cdot 10^{-9}$
<i>CaF<sub>2</sub></i>	$4,0 \cdot 10^{-11}$	<i>ZnS</i>	$7,9 \cdot 10^{-24}$

**Пример 8.4.** Рассчитайте растворимость (моль/дм<sup>3</sup> и г/дм<sup>3</sup>) и равновесную молярную концентрацию катионов *Pb*<sup>2+</sup> и анионов *PO*<sub>4</sub><sup>3-</sup> в насыщенном растворе *Pb*<sub>3</sub>(*PO*<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при 298 К. В каком объеме насыщенного раствора содержится  $1,00 \cdot 10^{-4}$  г свинца в виде ионов?

**Решение.** Из таблицы 8.1 необходимо взять значение  $ПП$  для  $Pb_3(PO_4)_2$ , участвующего в гетерогенном равновесии



Для нахождения растворимости (моль/дм<sup>3</sup>) необходимо использовать формулу (8.6)

$$ПП(Pb_3(PO_4)_2) = 3^2 \cdot 2^2 \cdot S^3 \cdot S^2 = 108 \cdot S^5,$$

так как  $n = 3$ , а  $m = 2$ .

Отсюда растворимость (моль/дм<sup>3</sup>) равна

$$S = \sqrt[5]{\frac{ПП}{108}} = \sqrt[5]{\frac{7,9 \cdot 10^{-43}}{108}} = 1,49 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3$$

Для определения растворимости в (г/дм<sup>3</sup>) необходимо  $S$  умножить на молярную массу  $Pb_3(PO_4)_2$ . Растворимость в (г/дм<sup>3</sup>) равна

$$1,49 \cdot 10^{-9} \cdot 811 = 1,21 \cdot 10^{-6} \text{ г/дм}^3$$

Из уравнения диссоциации  $Pb_3(PO_4)_2$  видно, что

$$[Pb^{2+}] = 3 \cdot S = 1,49 \cdot 10^{-9} \cdot 3 = 4,47 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3$$

$$[PO_4^{3-}] = 2 \cdot S = 1,49 \cdot 10^{-9} \cdot 2 = 2,98 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3$$

Определим объем насыщенного раствора, в котором содержится  $1,00 \cdot 10^{-4}$  г свинца в виде ионов. Вначале определим количество вещества  $Pb^{2+}$

$$n(Pb^{2+}) = \frac{1,00 \cdot 10^{-4}}{207} = 4,83 \cdot 10^{-7} \text{ моль}$$

Известно, что 1,00 дм<sup>3</sup> насыщенного раствора  $Pb_3(PO_4)_2$  содержит  $4,47 \cdot 10^{-9}$  моль ионов  $Pb^{2+}$  при 298 К. Тогда получаем соотношение

$$1,00 \text{ дм}^3 \text{ содержит } 4,47 \cdot 10^{-9} \text{ моль } Pb^{2+}$$

$$V \text{ дм}^3 \text{ содержит } 4,83 \cdot 10^{-7} \text{ моль } Pb^{2+} \text{ или}$$

$$V = \frac{4,83 \cdot 10^{-7} \cdot 1,00}{4,47 \cdot 10^{-9}} = 108 \text{ дм}^3.$$

**Ответ:**  $S(Pb_3(PO_4)_2) = 1,49 \cdot 10^{-9}$  моль/дм<sup>3</sup> или  $1,21 \cdot 10^{-6}$  г/дм<sup>3</sup>,

$$V = 108 \text{ дм}^3, [Pb^{2+}] = 4,47 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3; [PO_4^{3-}] = 2,98 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3.$$

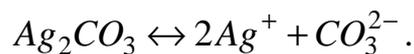
2. Известно содержание малорастворимого вещества или ионов, входящих в его состав, в насыщенном растворе при  $T = \text{const}$ . Необходимо определить произведение растворимости при данной температуре.

В данном случае необходимо:

- а) рассчитать молярную концентрацию малорастворимого вещества или его ионов в насыщенном растворе;
- б) записать уравнение гетерогенного ионного равновесия;
- в) используя формулы (8.5) и (8.6), рассчитать произведение растворимости.

**Пример 8.5.** В  $50,00 \text{ см}^3$  насыщенного раствора  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  содержится  $6,30 \cdot 10^{-6}$  моля  $\text{CO}_3^{2-}$ . Вычислить  $PP(\text{Ag}_2\text{CO}_3)$ .

**Решение.** Запишем уравнение гетерогенного ионного равновесия:



Из уравнения видно, что на 1 моль растворенного  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  приходится 1 моль ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ . Значит в  $50,00 \text{ см}^3$  насыщенного раствора содержится  $6,30 \cdot 10^{-6}$  моль  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

Определяем молярную концентрацию (растворимость в моль/дм<sup>3</sup>)  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  в насыщенном растворе

$$C(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = \frac{6,30 \cdot 10^{-6}}{0,0500} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Равновесные концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в насыщенном растворе  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  равны

$$[\text{Ag}^+] = 2 \cdot C(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot 1,26 \cdot 10^{-4} = 2,52 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Рассчитываем произведение растворимости для  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$

$$PP(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = (2,52 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 1,26 \cdot 10^{-4} = 8,00 \cdot 10^{-12}$$

**Ответ:**  $PP(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 8,00 \cdot 10^{-12}$ .

3. Известно произведение растворимости малорастворимого вещества в воде. Необходимо вычислить приближенную (моль/л) и более точную (с учетом ионной силы) растворимость малорастворимого соединения в растворе, содержащем посторонний хорошо растворимый сильный электролит с одноименным ионом (катионом или анионом) или не имеющим одноименных ионов.

В данном случае необходимо:

а) записать уравнение гетерогенного ионного равновесия, а также уравнение диссоциации постороннего электролита, присутствующего в насыщенном растворе малорастворимого вещества;

б) во всех расчетах использовать молярную концентрацию электролитов, поэтому, если в условии задачи приведены другие типы концентрации, необходимо произвести переход к молярной концентрации;

в) определить ионную силу раствора  $I_c$  по формуле (8.2), учитывая только концентрации ионов хорошо растворимого сильного электролита;

г) рассчитать молярные коэффициенты активности для всех ионов, участвующих в гетерогенном равновесии;

д) учесть, что равновесная концентрация одноименного иона (входящего в состав малорастворимого вещества  $A_nB_m$  и хорошо растворимого сильного электролита) будет равна

для катиона  $-(nS + C_1)$ ,

для аниона  $-(mS + C_2)$ ,

где  $S$  – растворимость малорастворимого вещества  $A_nB_m$ ;  $C_1$  и  $C_2$  – дополнительные концентрации одноименных катиона или аниона, полученные за счет диссоциации хорошо растворимого сильного электролита.

Однако присутствие одноименного иона сильно смещает гетерогенное ионное равновесие влево, т. е. значительно понижает растворимость малорастворимого вещества, поэтому можно предположить, что

$$C_1 \gg nS \text{ и } C_2 \gg mS.$$

Тогда равновесная концентрация одноименного иона будет равна

для катиона  $-C_1$ ,

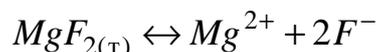
для аниона  $-C_2$ ;

е) рассчитать приближенную растворимость (без учета влияния ионной силы) малорастворимого электролита по формуле (8.5);

ж) рассчитать более точную растворимость (с учетом влияния ионной силы) малорастворимого электролита по формуле (8.4).

**Пример 8.6.** Рассчитать приближенную растворимость (моль/дм<sup>3</sup>) и более точную (с учетом активностей ионов)  $MgF_2$  в 0,0500 М растворе  $MgCl_2$ .

**Решение.** Запишем уравнение гетерогенного ионного равновесия для малорастворимого электролита  $MgF_2$



и диссоциации хорошо растворимого постороннего электролита  $MgCl_2$



Одноименным ионом является  $Mg^{2+}$ .

Присутствие в насыщенном растворе малорастворимого  $MgF_2$  хорошо растворимого сильного электролита  $MgCl_2$ , который диссоциирует в растворе полностью, определяет, во-первых, ионную силу раствора, во-вторых, начальную концентрацию ионов  $Mg^{2+}$ :

	$MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^{-}$		
$C_{соли}$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,0500	–	–
$C_{ионов}$ , моль/дм <sup>3</sup>	–	0,0500	0,100

Ионная сила раствора создается только за счет ионов сильного хорошо растворимого электролита  $MgCl_2$

$$I_c = 0,5 \left( C_{Mg^{2+}} \cdot z_{Mg^{2+}}^2 + C_{Cl^{-}} \cdot z_{Cl^{-}}^2 \right) = 0,5 \left( 0,0500 \cdot 2^2 + 0,100 \cdot (-1)^2 \right) = 0,150.$$

Коэффициенты активности ионов  $Mg^{2+}$  и  $F^{-}$  рассчитываем по формуле (8.1)

$$\lg y_{Mg^{2+}} = -\frac{0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,150}}{1 + \sqrt{0,150}} = -0,558;$$

$$y_{Mg^{2+}} = 10^{-0,558} = 0,277;$$

$$\lg y_{F^{-}} = -\frac{0,5 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{0,150}}{1 + \sqrt{0,150}} = -0,1395;$$

$$y_{F^{-}} = 10^{-0,1395} = 0,725.$$

Уравнение гетерогенного равновесия для  $MgF_2$  с указанием равновесных концентраций и активностей ионов представим в виде таблицы, где  $C^0$  – исходная концентрация ионов, полученных за счет диссоциации постороннего электролита:

	$MgF_{2(т)} \leftrightarrow$	$Mg^{2+}$	+	$2F^-$
$C^0$ , моль/дм <sup>3</sup>	–	0,0500		–
$[ \quad ]$ , моль/дм <sup>3</sup>	–	$0,0500 + S_1$		$2S_1$
$a$ , моль/дм <sup>3</sup>	–	$0,277(0,05 + S_2)$		$2 \cdot 0,725 \cdot S_2$

Значение  $PP$  для  $MgF_2$  берем из табл. 8.1, и тогда для расчета приближенной растворимости  $MgF_2$  в 0,0500 М растворе  $MgCl_2$  можно записать выражение

$$PP(MgF_2) = [Mg^{2+}] \cdot [F^-]^2 = (0,0500 + S_1) \cdot (2S_1)^2 = 6,4 \cdot 10^{-9}.$$

В связи с тем, что из-за присутствия одноименного иона  $Mg^{2+}$  гетерогенное равновесие в соответствии с принципом Ле Шателье сильно смещено влево, в сумме  $(0,0500 + S_1)$  вторым слагаемым можно пренебречь, т.к.  $0,05 \gg S_1$ . Тогда  $[Mg^{2+}] \cong 0,0500$  моль/дм<sup>3</sup> и

$$PP(MgF_2) \approx 0,0500 \cdot (2S_1)^2 \approx 6,4 \cdot 10^{-9}$$

Отсюда

$$S_1 \approx \sqrt{\frac{6,4 \cdot 10^{-9}}{0,200}} = 1,79 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Более точную растворимость  $MgF_2$  (с учетом активностей ионов) определяем из выражения

$$\begin{aligned} PP(MgF_2) &= a_{Mg^{2+}} \cdot a_{F^-} = 0,277(0,0500 + S_2) \cdot (2 \cdot 0,725 \cdot S_2)^2 \approx \\ &\approx 0,277 \cdot 0,0500 \cdot (2 \cdot 0,725 \cdot S_2)^2 = 6,4 \cdot 10^{-9} \end{aligned}$$

Отсюда  $S_2 = 4,69 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Растворимость  $MgF_2$  в чистой воде равна

$$S = \sqrt[3]{\frac{6,4 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Сравнивая  $S$ ,  $S_1$  и  $S_2$ , легко выявить влияние эффектов одноименного иона и ионной силы на растворимость  $MgF_2$ . Появление одноименного

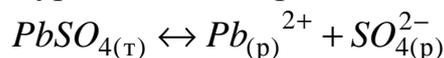
иона  $Mg^{2+}$  в насыщенном растворе  $MgF_2$  понижает растворимость соли в  $\frac{1,17 \cdot 10^{-3}}{1,79 \cdot 10^{-4}} \approx 6,5$  раза, но так как при этом повышается ионная сила, то на

самом деле растворимость понижается только в  $\frac{1,17 \cdot 10^{-3}}{4,69 \cdot 10^{-4}} \approx 2,5$  раза.

**Ответ:** приближенная растворимость  $MgF_2$  в 0,0500 М растворе  $MgCl_2$  составляет  $1,79 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, а более точная (с учетом активностей ионов) –  $4,69 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

**Пример 8.7.** Рассчитать растворимость (в моль/дм<sup>3</sup>)  $PbSO_4$  в чистой воде при 298 К. Как изменится растворимость этой соли в 0,100 М растворе  $NaNO_3$  по сравнению с растворимостью в воде?

**Решение.** Запишем уравнение гетерогенного ионного равновесия



и диссоциации постороннего электролита:

	$NaNO_3 \rightarrow Na^+ + NO_3^-$		
$C_{соли}, \text{ моль/дм}^3$	0,100	–	–
$C_{ионов}, \text{ моль/дм}^3$	–	0,100	0,100

Растворимость  $PbSO_4$  в чистой воде рассчитываем, используя  $PP(PbSO_4) = 1,7 \cdot 10^{-8}$  (табл. 8.1), по формуле (8.6)

$$PP(PbSO_4) = S^2 = 1,7 \cdot 10^{-8}.$$

Отсюда

$$S = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-8}} = 1,30 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

На растворимость  $PbSO_4$  в 0,100 М растворе  $NaNO_3$  оказывает влияние ионная сила, создаваемая этим электролитом, равная

$$I_c = 0,5 \left( C_{Na^+} \cdot z_{Na^+}^2 + C_{NO_3^-} \cdot z_{NO_3^-}^2 \right) = 0,5 \left( 0,100 \cdot 1^2 + 0,100 \cdot (-1)^2 \right) = 0,1$$

Коэффициенты активности для ионов  $Pb^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  рассчитываем по формуле (8.1)

$$\lg y_{\pm} = -\frac{0,5 \cdot (2)^2 \sqrt{0,100}}{1 + \sqrt{0,100}} = -\frac{0,632}{1,316} = -0,480$$

$$y_{Pb^{2+}} = y_{SO_4^{2-}} = 10^{-0,48} = 0,331.$$

*Примечание:*  $y_{Pb^{2+}} = y_{SO_4^{2-}}$ , потому, что равны модули их зарядов.

Если растворимость  $PbSO_4$  (в моль/дм<sup>3</sup>) в 0,100 М растворе  $NaNO_3$  обозначим  $S_1$ , тогда  $a_{Pb^{2+}} = 0,331S_1$  и  $a_{SO_4^{2-}} = 0,331S_1$ .

Следовательно

$$PP(PbSO_4) = a_{Pb^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = 0,331S_1 \cdot 0,331S_1 = 1,7 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{и } S_1 = \sqrt{\frac{1,7 \cdot 10^{-8}}{0,331 \cdot 0,331}} = 3,94 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Сравнение  $S_1$  и  $S$  показывает, что в 0,100 М растворе  $NaNO_3$  растворимость  $PbSO_4$  повысилась по сравнению с растворимостью в чистой воде в  $\frac{3,94 \cdot 10^{-4}}{1,30 \cdot 10^{-4}} \approx 3$  раза. Это отражает проявление эффекта ионной силы.

**Ответ:** растворимость  $PbSO_4$  в воде равна  $1,30 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>; растворимость  $PbSO_4$  в 0,100 М растворе  $NaNO_3$  равна  $3,94 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, т.е. в 3 раза выше.

4. Известно произведение растворимости малорастворимого в воде вещества. Необходимо определить, выпадет ли осадок после сливания определенных объемов реагентов (с известной концентрацией), образующих данное малорастворимое вещество.

В данном случае необходимо:

а) записать уравнение реакции образования малорастворимого вещества в молекулярной и ионно-молекулярной форме;

б) определить новые концентрации реагентов с учетом разбавления при сливании их растворов (при этом будем считать, что объем образовавшейся смеси будет равен сумме объемов исходных растворов);

в) определить, выполняется ли условие выпадения осадка

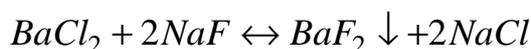
$$(C_{A^{z+}})^n \cdot (C_{B^{z-}})^m > PP$$

или с учетом влияния ионной силы

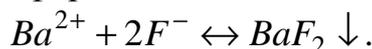
$$(a_{A^{z+}})^n \cdot (a_{B^{z-}})^m > PP.$$

**Пример 8.8.** Образуется ли осадок  $BaF_2$ , если к 0,0400 н раствору  $BaCl_2$  добавить равный объем 0,0400 н раствора  $NaF$  ?

**Решение.** Запишем уравнение предполагаемой реакции, в результате которой может образоваться осадок



или в ионно-молекулярной форме



Эквивалентные числа для  $BaF_2$  и  $NaF$  соответственно равны 2 и 1, поэтому молярные концентрации их исходных растворов определяются из

соотношения  $C_B = \frac{C\left(\frac{1}{z} B\right)}{z}$

$$C(BaCl_2) = \frac{C\left(\frac{1}{2} BaCl_2\right)}{2} = \frac{0,0400}{2} = 0,0200 \text{ моль/дм}^3$$

$$C(NaF) = \frac{C\left(\frac{1}{1} NaF\right)}{1} = \frac{0,0400}{1} = 0,0400 \text{ моль/дм}^3.$$

Поскольку смешиваются равные объемы растворов  $BaCl_2$  и  $NaF$ , их концентрация после смешения уменьшится в два раза и будет равна

$$C(BaCl_2) = 0,0100 \text{ моль/дм}^3 \text{ и } C(NaF) = 0,0200 \text{ моль/дм}^3.$$

Таким образом, в момент смешения двух растворов концентрации ионов будут равны:

	$BaCl_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2Cl^{-}$		
$C_{\text{соли}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,0100	–	–
$C_{\text{ионов}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	–	0,0100	0,0200

	$NaF \rightarrow Na^{+} + F^{-}$		
$C_{\text{соли}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,0200	–	–
$C_{\text{ионов}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	–	0,0200	0,0200

Ионная сила в момент смешения равна

$$I_c = 0,5 \left( C_{Ba^{2+}} \cdot z_{Ba^{2+}}^2 + C_{Cl^{-}} \cdot z_{Cl^{-}}^2 + C_{Na^{+}} \cdot z_{Na^{+}}^2 + C_{F^{-}} \cdot z_{F^{-}}^2 \right) =$$

$$= 0,5 \left( 0,0100 \cdot 2^2 + 0,0200 \cdot (-1)^2 + 0,0200 \cdot 1^2 + 0,0200 \cdot (-1)^2 \right) = 0,0500$$

Коэффициенты активности ионов  $Ba^{2+}$  и  $F^{-}$  рассчитываем по формуле Дебая – Хюккеля (8.1)

$$\lg y_{Ba^{2+}} = -\frac{0,5 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,0500}}{1 + \sqrt{0,0500}} = -0,365$$

$$\lg y_{F^{-}} = -\frac{0,5 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,0500}}{1 + \sqrt{0,0500}} = -0,0913$$

$$y_{Ba^{2+}} = 0,431; \quad y_{F^{-}} = 0,810.$$

Активности ионов  $Ba^{2+}$  и  $F^-$  равны

$$a_{Ba^{2+}} = 0,431 \cdot 0,0100 = 4,31 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

$$a_{F^-} = 0,810 \cdot 0,0200 = 1,62 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

Определим, выполняется ли условие выпадения осадка  $BaF_2$

$$a_{Ba^{2+}} \cdot (a_{F^-})^2 > PP(BaF_2) = 1,7 \cdot 10^{-6},$$

или  $4,31 \cdot 10^{-3} \cdot (1,62 \cdot 10^{-2})^2 = 11,3 \cdot 10^{-7} = 1,13 \cdot 10^{-6} < 1,7 \cdot 10^{-6}.$

Таким образом, условие выпадения осадка не выполняется, поэтому осадок  $BaF_2$  в этом случае выпасть не будет.

Если бы при расчетах использовалось упрощенное условие выпадения осадка, а именно:

$$C_{Ba^{2+}} \cdot (C_{F^-})^2 > 1,7 \cdot 10^{-6},$$

то  $0,0100 \cdot (0,0200)^2 = 4,00 \cdot 10^{-6} > 1,7 \cdot 10^{-6}.$

Это неравенство свидетельствовало бы о возможности выпадения осадка, что является ошибочным заключением.

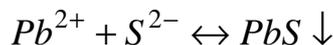
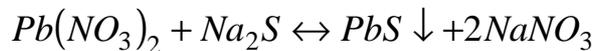
Поэтому упрощенным условием выпадения осадка можно пользоваться тогда, когда

$$(C_{A^{z+}})^n \cdot (C_{B^{z-}})^m \gg PP(A_n B_m).$$

**Ответ:** осадок не выпадет.

**Пример 8.9.** Определите, выпадет ли осадок после сливания  $5,00 \text{ см}^3$   $8,00 \cdot 10^{-3}$  н раствора  $Pb(NO_3)_2$  и  $15,0 \text{ см}^3$   $3,00 \cdot 10^{-3}$  М раствора  $Na_2S$  при  $298 \text{ К}$ . Расчет произвести с учетом и без учета влияния ионной силы (солевого эффекта).

**Решение.** Запишем уравнение предполагаемой реакции



Определим содержание солей  $Pb(NO_3)_2$  и  $Na_2S$  в исходных растворах, (моль)

$$n(Pb(NO_3)_2) = \frac{V_{p1} \cdot C \left( \frac{1}{z_B} B \right)}{z_B} = \frac{5,00 \cdot 10^{-3} \cdot 8,00 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,00 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

$$n(Na_2S) = V_{p2} \cdot C_B = 1,50 \cdot 10^{-2} \cdot 3,00 \cdot 10^{-3} = 4,50 \cdot 10^{-5} \text{ моль}.$$

Общий объем смеси после сливания двух растворов равен

$$V_p = V_{p1} + V_{p2} = 5,00 \cdot 10^{-3} + 15,00 \cdot 10^{-3} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3$$

Концентрация ионов в смеси равна

$$C(Pb^{2+}) = C(Pb(NO_3)_2) = \frac{n_B}{V_p} = \frac{2,00 \cdot 10^{-5}}{2,00 \cdot 10^{-2}} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

$$C(NO_3^-) = 2 \cdot C(Pb^{2+}) = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

$$C(S^{2-}) = C(Na_2S) = \frac{n_B}{V_p} = \frac{4,50 \cdot 10^{-5}}{2,00 \cdot 10^{-2}} = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

$$C(Na^+) = 2 \cdot C(S^{2-}) = 4,50 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Ионную силу общего раствора (смеси) определяем по формуле (8.2)

$$I_c = 0,5 \cdot \sum_{i=1}^k C_i \cdot z_i^2 = 0,5 \cdot (1,00 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2 + 2,00 \cdot 10^{-3} \cdot (-1)^2 + \\ + 2,25 \cdot 10^{-3} \cdot (-2)^2 + 4,50 \cdot 10^{-3} \cdot (1)^2) = 9,75 \cdot 10^{-3}$$

Так как  $I_c < 0,01$ , для расчета коэффициентов активности можно использовать упрощенную формулу  $\lg y_{\pm} = -0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I_c}$ , тогда

$$\lg y(Pb^{2+}) = -0,5 \cdot (2)^2 \cdot \sqrt{0,00975} = -0,1975;$$

$$y(Pb^{2+}) = 0,635;$$

$$\lg y(S^{2-}) = -0,5 \cdot (-2)^2 \cdot \sqrt{0,00975} = -0,1975;$$

$$y(S^{2-}) = 0,635.$$

Активность ионов  $Pb^{2+}$  и  $S^{2-}$  равна

$$a(Pb^{2+}) = y_+ \cdot C(Pb^{2+}) = 0,635 \cdot 1,00 \cdot 10^{-3} = 6,35 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$a(S^{2-}) = y_+ \cdot C(S^{2-}) = 0,635 \cdot 2,25 \cdot 10^{-3} = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Определяем, выполняется ли условие выпадения осадка без учета и с учетом влияния ионной силы

$$C(Pb^{2+}) \cdot C(S^{2-}) = 1,00 \cdot 10^{-3} \cdot 2,25 \cdot 10^{-3} = 2,25 \cdot 10^{-6}$$

$$a(Pb^{2+}) \cdot a(S^{2-}) = 6,35 \cdot 10^{-4} \cdot 1,43 \cdot 10^{-3} = 9,08 \cdot 10^{-7}.$$

Сравнивая полученные значения с табличным значением  $PP(PbS) = 8,7 \cdot 10^{-29}$ , делаем вывод о возможности выпадения осадка  $PbS$ . Так как и  $2,25 \cdot 10^{-6}$ , и  $9 \cdot 10^{-7}$  больше, чем  $8,7 \cdot 10^{-29}$ , значит осадок будет образовываться. Это заключение справедливо даже без учета солевого эффекта.

**Ответ:** осадок выпадет.

## 8.2. Протолитические равновесия

Кислотно-основные или протолитические равновесия связаны с переносом протонов от одних частиц (молекул или ионов) к другим.

Поскольку вода является протолитическим растворителем и ее молекулы участвуют в переносе протонов как при собственной ионизации, так и при ионизации кислот и оснований, в расчетах протолитических равновесий необходимо учитывать ионное произведение воды  $K_B$ . При 298 К  $K_B = 1,00 \cdot 10^{-14} = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$  или в логарифмической форме  $\lg K_B = \lg [H_3O^+] + \lg [OH^-]$ .

Учитывая, что  $-\lg [H_3O^+] = \text{pH}$ ,  $-\lg [OH^-] = \text{pOH}$  и  $-\lg K_B = 14$  получаем выражение

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

В особо чистой воде  $\text{pH} = 7$  и  $\text{pOH} = 7$ , такая среда называется нейтральной. Если  $\text{pH} < 7$  – среда кислая и при  $\text{pH} > 7$  – среда щелочная.

При растворении в воде очень сильных кислот протолиз протекает столь глубоко, что практически в растворе не остается молекул кислоты. В этом случае концентрация ионов  $H_3O^+$  равна

$$[H_3O^+] \approx n \cdot C_{\text{к-ты}},$$

где  $n$  – число протонов в молекуле кислоты, способных участвовать в протолитических процессах;  $C_{\text{к-ты}}$  – концентрация кислоты в растворе, (моль/дм<sup>3</sup>).

Слабые кислоты и основания вступают в обратимые протолитические реакции с водой, которые характеризуются константами соответственно кислотности  $K_k$  и основности  $K_o$ . Они связаны между собой соотношением  $K_k \cdot K_o = K_B$ , а также со степенью их диссоциации  $\alpha$

$$K_k = \frac{\alpha^2 \cdot C_{\text{к-ты}}}{1 - \alpha} \quad \text{и} \quad K_o = \frac{\alpha^2 \cdot C_{\text{осн}}}{1 - \alpha}.$$

Если  $\alpha < 0,01$ , т.е. выполняется неравенство  $\frac{C}{K} \geq 100$ , можно использовать приближенные соотношения

$$K_k = \alpha^2 \cdot C_{\text{к-ты}} \quad \text{и} \quad K_o = \alpha^2 \cdot C_{\text{осн}}$$

Для однопротонной кислоты  $HA$ , участвующей в протолитическом равновесии,  $HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$ ,  $K_\kappa = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$ ,  $[H_3O^+] = [A^-]$  и  $[HA] = C_0 - [H_3O^+]$ .

Отсюда получаем

$$[H_3O^+]^2 + K_\kappa [H_2O] - K \cdot C_0 = 0 \quad (8.7)$$

или

$$[H_3O^+] = \frac{-K_\kappa + \sqrt{K_\kappa^2 + 4K_\kappa \cdot C_0}}{2} \quad (8.8)$$

При выполнении условия  $\frac{C}{K_\kappa} \geq 100$  это уравнение упрощается

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_\kappa \cdot C_0} \quad (8.9)$$

Учитывая, что  $[H_3O^+] = \alpha \cdot C_0$ , уравнение (8.7) можно заменить следующим

$$\alpha^2 \cdot C_0 + K_\kappa \cdot \alpha - K_\kappa = 0 \quad (8.10)$$

или

$$\alpha = \frac{-K_\kappa + \sqrt{K_\kappa^2 + 4K_\kappa \cdot C_0}}{2 \cdot C_0} \quad (8.11)$$

Если  $\frac{C}{K_\kappa} \geq 100$ , то  $\alpha \approx \sqrt{\frac{K_\kappa}{C_0}}$ .

Рассмотрим наиболее типичные расчеты, связанные с гомогенными ионными равновесиями.

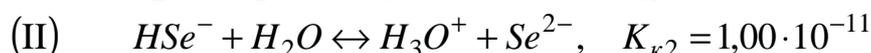
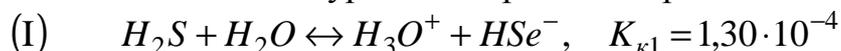
1. Известна константа кислотности слабой кислоты или константа основности слабого основания и концентрация этих веществ в растворе при данной температуре. Необходимо определить равновесные концентрации всех частиц в растворе, степень диссоциации или протолиза,  $pH$  (значения констант кислотности приведены в табл. 8.2).

При решении задач такого типа необходимо:

- а) записать уравнения реакций протолиза;
- б) записать выражение для константы кислотности или константы основности;
- в) выявить возможность использования приближенных формул в случае, если  $C / K_\kappa \geq 10^2$  или  $C / K_o \geq 10^2$ ;
- г) рассчитать значения степени протолиза и равновесные концентрации ионов в растворе;
- д) определить  $pH$  раствора.

**Пример 8.10.** Вычислить рН и равновесные концентрации ионов  $[H_3O^+]$ ,  $[HSe^-]$  и  $[Se^{2-}]$  в 0,700 М растворе  $H_2Se$ .  $K_{\kappa 1} = 1,30 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_{\kappa 2} = 1,00 \cdot 10^{-11}$ .

**Решение.** Запишем уравнение реакций протолиза



Сравнение констант кислотности  $K_{\kappa 1}$  и  $K_{\kappa 2}$  показывает, что  $K_{\kappa 1} \gg K_{\kappa 2}$ . Значит процесс протолиза протекает преимущественно по первой ступени и основной вклад в значение равновесной концентрации  $[H_3O^+]$  вносит первая ступень

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_{(I)} + [H_3O^+]_{(II)} \approx [H_3O^+]_{(I)},$$

так как

$$[H_3O^+]_{(I)} \gg [H_3O^+]_{(II)}.$$

Для первой ступени

$$K_{\kappa 1} = \frac{[H_3O^+] \cdot [HSe^-]}{[H_2Se]}$$

и

$$[H_3O^+]_{(I)} = [HSe^-] \approx [H_3O^+].$$

Так как

$$\frac{C_0}{K_{\kappa 1}} = \frac{0,700}{1,30 \cdot 10^{-4}} = 5,4 \cdot 10^3 > 10^2,$$

то для расчета  $[H_3O^+]$  и  $[HSe^-]$  можно использовать формулу (8.9)

$$\begin{aligned} [H_3O^+] \approx [HSe^-] &= \sqrt{K_{\kappa 1} \cdot C_0} = \sqrt{1,30 \cdot 10^{-4} \cdot 0,700} = \\ &= 0,954 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3 = 9,54 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3 \end{aligned}$$

Таблица 8.2

Константы кислотности пар кислота/основание  
в водном растворе при 298 К

Пара	$K_{\kappa}$
1	2
$Ag^+ \cdot H_2O / AgOH$	$1,02 \cdot 10^{-12}$
$Al^{3+} \cdot H_2O / AlOH^{2+}$	$9,55 \cdot 10^{-6}$
$B(OH)_3 \cdot H_2O / [B(OH)_4]^-$	$5,75 \cdot 10^{-10}$
$Be^{2+} \cdot H_2O / BeOH^+$	$2,00 \cdot 10^{-6}$
$Bi^{3+} \cdot H_2O / BiOH^{2+}$	$2,69 \cdot 10^{-2}$

1	2
$CH_3COOH / CH_3COO^-$	$1,74 \cdot 10^{-5}$
$Cd^{2+} \cdot H_2O / CdOH^+$	$2,40 \cdot 10^{-8}$
$Co^{2+} \cdot H_2O / CoOH^+$	$1,26 \cdot 10^{-9}$
$Cr^{3+} \cdot H_2O / CrOH^{2+}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$
$Cu^{2+} \cdot H_2O / CuOH^+$	$4,57 \cdot 10^{-8}$
$Fe^{2+} \cdot H_2O / FeOH^+$	$1,82 \cdot 10^{-7}$
$Fe^{3+} \cdot H_2O / FeOH^{2+}$	$6,76 \cdot 10^{-3}$
$HAsO_4^{2-} / AsO_4^{3-}$	$3,02 \cdot 10^{-12}$
$H_2AsO_4^- / HAsO_4^{2-}$	$1,07 \cdot 10^{-7}$
$H_3AsO_4 / H_2AsO_4^-$	$5,50 \cdot 10^{-3}$
$HCN / CN^-$	$4,93 \cdot 10^{-10}$
$HCO_3^- / CO_3^{2-}$	$4,68 \cdot 10^{-11}$
$H_2CO_3 / HCO_3^-$	$4,27 \cdot 10^{-7}$
$HClO / ClO^-$	$2,82 \cdot 10^{-8}$
$HF / F^-$	$6,67 \cdot 10^{-4}$
$HNO_2 / NO_2^-$	$5,13 \cdot 10^{-4}$
$H_2O_2 / HO_2^-$	$2,40 \cdot 10^{-12}$
$HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$	$4,57 \cdot 10^{-13}$
$H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$	$6,17 \cdot 10^{-8}$
$H_3PO_4 / H_2PO_4^-$	$7,24 \cdot 10^{-3}$
$HS^- / S^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-14}$
$H_2S / HS^-$	$1,05 \cdot 10^{-7}$
$HSO_3^- / SO_3^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$
$HSe^- / Se^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
$H_2Se / HSe^-$	$1,55 \cdot 10^{-4}$
$NH_4^+ / NH_3 \cdot H_2O$	$5,75 \cdot 10^{-10}$
$N_2H_5^+ / N_2H_4 \cdot H_2O$	$5,89 \cdot 10^{-9}$
$NH_3OH^+ / NH_2OH \cdot H_2O$	$9,35 \cdot 10^{-7}$
$SO_2 \cdot H_2O / HSO_3^-$	$1,66 \cdot 10^{-2}$
$Zn^{2+} \cdot H_2O / Zn(OH)^+$	$2,04 \cdot 10^{-8}$
$Zn(OH)^+ \cdot H_2O / Zn(OH)_2$	$7,59 \cdot 10^{-10}$
$Zn(OH)_2 \cdot H_2O / [Zn(OH)_3]^-$	$1,29 \cdot 10^{-12}$

Для приближенного вычисления  $[Se^{2-}]$  исходим из выражения

$$K_{\kappa 2} = \frac{[H_3O^+] \cdot [Se^{2-}]}{[HSe^-]} = 1,00 \cdot 10^{-11}.$$

Учитывая, что  $[H_3O^+] \approx [HSe^-]$ , приходим к выводу, что

$$[Se^{2-}] \approx K_{\kappa 2} = 1,00 \cdot 10^{-11} \text{ моль/дм}^3$$

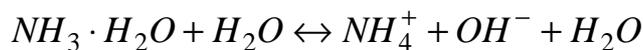
Вычисляем рН 0,7 М водного раствора  $H_2Se$

$$pH = -\lg[H_3O^+] = \lg 9,54 \cdot 10^{-3} = 3 - \lg 9,54 = 3 - 0,98 = 2,02.$$

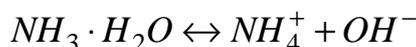
**Ответ:**  $[H_3O^+] \approx [HSe^-] = 9,54 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>;  
 $[Se^{2-}] \approx 1,00 \cdot 10^{-11}$  моль/дм<sup>3</sup>; рН = 2,02.

**Пример 8.11.** Определить равновесные концентрации  $[NH_4^+]$  и  $[OH^-]$ , степень протолиза и рН в  $2,00 \cdot 10^{-3}$  М растворе гидрата аммиака при 298 К.

**Решение.** Запишем уравнение реакции протолиза



или



и выражение для константы основности

$$K_o = \frac{K_B}{K_\kappa} = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]} = \frac{[OH^-]^2}{[NH_3 \cdot H_2O]} = \frac{[OH^-]^2}{C - [OH^-]}.$$

Если выполняется условие  $C / K_o \geq 10^2$ , то можно использовать приближенную формулу

$$K_o = \frac{[OH^-]^2}{C} \text{ или } [OH^-] = \sqrt{K_o \cdot C} = \sqrt{\frac{K_B \cdot C}{K_\kappa}}.$$

Так как

$$\frac{C}{K_o} = \frac{C \cdot K_\kappa}{K_B} = \frac{2,00 \cdot 10^{-3} \cdot 5,75 \cdot 10^{-10}}{1,00 \cdot 10^{-14}} = 115 > 10^2,$$

то для расчетов можно использовать приближенную формулу

$$[OH^-] = [NH_4^+] = \sqrt{\frac{K_B \cdot C}{K_\kappa}} = \sqrt{\frac{1,00 \cdot 10^{-14} \cdot 2,00 \cdot 10^{-3}}{5,75 \cdot 10^{-10}}} = 1,86 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Степень протолиза равна

$$\alpha = \frac{[OH^-]}{C} = \frac{1,86 \cdot 10^{-4}}{2,00 \cdot 10^{-3}} = 0,093 \text{ или } 9,3 \%$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg[OH^-] = 14 + \lg 1,86 \cdot 10^{-4} = 14 - 4 + \lg 1,86 = 10,27$$

**Ответ:**  $[OH^-] = [NH_4^+] = 1,86 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\alpha = 0,093$  (9,3 %),  
 $pH = 10,27$ .

**Пример 8.12.** Вычислить степень протолиза, равновесные концентрации ионов и pH в  $2,00 \cdot 10^{-2}$  М растворе хлоруксусной кислоты  $CH_2ClCOOH$  ( $K_{K1} = 1,40 \cdot 10^{-3}$ ).

**Решение.** В растворе  $CH_2ClCOOH$  устанавливается протолитическое равновесие



Так как в данном случае условие  $C/K_K \geq 100$  не выполняется ( $2,00 \cdot 10^{-2} / 1,40 \cdot 10^{-3} < 100$ ), для нахождения  $[H_3O^+]$  и  $[CH_2ClCOO^-]$  необходимо использовать формулу (8.8)

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= [CH_2ClCOO^-] = \frac{-K_K + \sqrt{K_K^2 + 4K_K \cdot C_0}}{2} = \\ &= \frac{-1,40 \cdot 10^{-3} + \sqrt{1,96 \cdot 10^{-6} + 4 \cdot 1,40 \cdot 10^{-3} \cdot 2,00 \cdot 10^{-2}}}{2} = \\ &= 4,65 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3 \end{aligned}$$

Степень протолиза  $\alpha$  находим из равенства

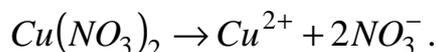
$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{4,65 \cdot 10^{-3}}{2,00 \cdot 10^{-2}} = 0,233 \text{ (23,3 \%)}$$

$$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg 4,65 \cdot 10^{-3} = 3 - \lg 4,65 = 2,33$$

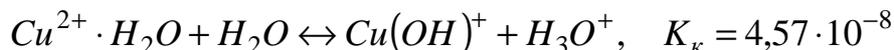
**Ответ:**  $[H_3O^+] = [CH_2ClCOO^-] = 4,65 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>;  
 $\alpha = 0,233$  (23,3 %);  $pH = 2,33$ .

**Пример 8.13.** Определите равновесные концентрации ионов, степень протолиза и pH в 0,100 М растворе  $Cu(NO_3)_2$ .

**Решение.** В растворе  $Cu(NO_3)_2$  диссоциирует на ионы практически полностью



Образовавшийся гидратированный ион  $Cu^{2+}$  относится к слабым кислотам и участвует в обратимом протоллизе



$$K_K = \frac{[Cu(OH)^+] \cdot [H_3O^+]}{[Cu^{2+} \cdot H_2O]} = \frac{[H_3O^+]^2}{[Cu^{2+} \cdot H_2O]},$$

так как  $[H_3O^+] = [Cu(OH)^+]$ .

Равновесная концентрация ионов  $Cu^{2+} \cdot H_2O$  равна

$$[Cu^{2+} \cdot H_2O] = C - [H_3O^+],$$

но поскольку

$$\frac{C}{K_K} = \frac{0,100}{4,57 \cdot 10^{-8}} > 10^2,$$

то можно считать, что  $[Cu^{2+} \cdot H_2O] \approx C$ , и тогда

$$K_K = \frac{[H_3O^+]^2}{C}.$$

Отсюда

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_K \cdot C} = \sqrt{4,57 \cdot 10^{-8} \cdot 0,100} = 0,676 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[Cu(OH)^+] = [H_3O^+] = 6,76 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Степень протоллиза равна

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{6,76 \cdot 10^{-5}}{0,100} = 6,76 \cdot 10^{-4} \text{ или } 0,0676 \%;$$

$$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg 6,76 \cdot 10^{-5} = 5 - \lg 6,76 = 4,17.$$

**Ответ:**  $[H_3O^+] = [Cu(OH)^+] = 6,76 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,

$$\alpha = 6,76 \cdot 10^{-4} (0,0676\%), \quad pH = 4,17.$$

**Пример 8.14.** Определите равновесные концентрации ионов, степень протоллиза и pH в 0,100 М раствора  $Ca(ClO)_2$ .

**Решение.** В растворе  $Ca(ClO)_2$  диссоциирует на ионы практически полностью



Образовавшийся ион  $ClO^-$  относится к слабым основаниям и участвует в обратимом протоллизе



Запишем выражение для константы основности, учитывая, что  $HClO = OH^-$

$$K_o = \frac{K_B}{K_k} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{2,82 \cdot 10^{-8}} = 0,355 \cdot 10^{-6} = \frac{[HClO] \cdot [OH^-]}{[ClO^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[ClO^-]}$$

Равновесная концентрация ионов  $ClO^-$  в растворе равна  $C - [OH^-]$ , но так как

$$\frac{C}{K_o} = \frac{0,100}{0,355 \cdot 10^{-6}} > 10^2,$$

то можно считать, что

$$[ClO^-] \approx C,$$

и тогда

$$K_o = \frac{[OH^-]^2}{C}.$$

Отсюда

$$[OH^-] = \sqrt{K_o \cdot C} = \sqrt{0,355 \cdot 10^{-6} \cdot 0,100} = 1,88 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[HClO] = [OH^-] = 1,88 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Степень протолиза равна

$$\alpha = \frac{[OH^-]}{C} = \frac{1,88 \cdot 10^{-4}}{0,100} = 1,88 \cdot 10^{-3} \text{ или } 0,188 \%;$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg[OH^-] = 14 + \lg 1,88 \cdot 10^{-4} = 14 - 4 + \lg 1,88 = 10,3.$$

**Ответ:**  $[OH^-] = [HClO] = 1,88 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ;  $\alpha = 1,88 \cdot 10^{-3} (0,188 \%)$ ;  
 $pH = 10,3$ .

2. Известны константа кислотности слабой кислоты или константа основности слабого основания и концентрация этих веществ в растворе при данной температуре. Необходимо определить активности ионов в растворе в присутствии сильного электролита (содержащего или не содержащего одноименный ион), степень протолиза и pH раствора.

При решении задач такого типа необходимо:

- записать уравнения реакций протолиза;
- определить ионную силу раствора (учитываются концентрации ионов сильного электролита);
- рассчитать или взять из таблицы коэффициенты активности для ионов;
- в случае, когда в растворе присутствует сильный электролит, содержащий одноименный ион, необходимо учитывать влияние одноимен-

ного иона на процесс протолиза слабого электролита. Присутствие одноименного иона в растворе приводит к смещению равновесия влево, т. е. подавлению процесса протолиза слабого электролита. Поэтому равновесная концентрация одноименного иона будет определяться концентрацией сильного электролита. Кроме того, вследствие сильного смещения равновесия протолиза слабого электролита влево равновесная концентрация недиссоциированных молекул слабого электролита практически будет равна начальной концентрации слабого электролита;

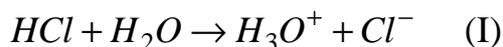
д) записать выражение для константы кислотности или константы основности с использованием активности ионов;

е) рассчитать равновесные концентрации и активности ионов;

ж) определить степень протолиза и рН раствора.

**Пример 8.15.** Вычислите равновесные концентрации, активности ионов, степень протолиза и рН в  $1,00 \cdot 10^{-3}$  М растворе  $H_3O^+$  при 298 К в присутствии  $HCl$  с концентрацией  $0,100$  моль/дм<sup>3</sup>. Во сколько раз уменьшится степень протолиза  $H_3O^+$  в присутствии  $HCl$ ?

**Решение.**



$HCl$  – сильный электролит, и поэтому протолиз по уравнению (I) протекает практически полностью

$$[H_3O^+]_{(I)} = C_{HCl} = 0,100 \text{ моль/дм}^3.$$

Ионная сила раствора будет определяться присутствием сильного электролита  $HCl$

$$I_c = 0,5 \cdot (0,100 \cdot (+1)^2 + 0,100 \cdot (-1)^2) = 0,100$$

$H_3O^+$  – слабый электролит, и поэтому протолиз будет протекать не полностью. Присутствие же одноименных ионов  $H_3O^+$ , образованных при протолизе  $HCl$ , приводит к смещению равновесия протолиза  $H_3O^+$  влево, значит общая равновесная концентрация ионов  $H_3O^+$  будет равна

$$[H_3O^+] \approx [H_3O^+]_{(I)} = 0,100 \text{ моль/дм}^3.$$

Тогда

	$H_3O^+ + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CN^-$ (II)			
$C_0$ , моль/дм <sup>3</sup>	$1,00 \cdot 10^{-3}$		0,100	–
$[ \quad ]$ , моль/дм <sup>3</sup>	$1,00 \cdot 10^{-3} - x$		$0,100 + x$	$x$
$a$ , моль/дм <sup>3</sup>	$1,00 \cdot 10^{-3}$		$0,100 \cdot y_{(+)}$	$x \cdot y_{(-)}$

Так как равновесие протолиза (II) сильно смещено влево, можно принять

$$1,00 \cdot 10^{-3} - x \approx 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ и } 0,100 + x \approx 0,100,$$

и тогда

$$[HCN] \approx 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3 \text{ и } [H_3O^+] \approx 0,100 \text{ моль/дм}^3.$$

Активность ионов  $H_3O^+$  и  $CN^-$  будет равна соответственно

$$0,100 \cdot y_{(+)} \text{ и } x \cdot y_{(-)},$$

где  $y_{(+)}$  и  $y_{(-)}$  – коэффициенты активности ионов  $H_3O^+$  и  $CN^-$ .

Определим коэффициенты активности  $y_{(+)}$  и  $y_{(-)}$  по формуле

$$\lg y_{\pm} = \frac{-0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}} = \frac{-0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,100}}{1 + \sqrt{0,100}} = -0,120;$$

$$y_{(+)} = y_{(-)} = 0,759.$$

Рассчитаем равновесные концентрации и активности ионов

$$K_K = \frac{a_{(H_3O^+)} \cdot a_{(CN^-)}}{a_{HCN}} \approx \frac{(0,100 \cdot 0,759) \cdot (0,759 \cdot x)}{1,00 \cdot 10^{-3}} \approx 4,93 \cdot 10^{-10};$$

$$x = [CN^-] = 8,56 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3;$$

$$a_{(CN^-)} = 0,759 \cdot 8,56 \cdot 10^{-12} = 6,51 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3;$$

$$a_{(H_3O^+)} = 0,759 \cdot 0,100 = 0,0759 \text{ моль/дм}^3.$$

Определим степень протолиза  $HCN$  в отсутствие сильной кислоты  $HCl$ , учитывая, что

$$\frac{C_{HCN}}{K_K} = \frac{1,00 \cdot 10^{-3}}{4,93 \cdot 10^{-10}} \gg 10^2,$$

по формуле (8.12)

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_K}{C_{HCN}}} = \sqrt{\frac{4,93 \cdot 10^{-10}}{1,00 \cdot 10^{-3}}} = \sqrt{49,3 \cdot 10^{-4}} = 7,02 \cdot 10^{-4}.$$

Степень протолиза в присутствии  $0,1 \text{ моль/дм}^3 HCl$

$$\alpha' = \frac{[CN^-]}{C_{HCN}} = \frac{8,56 \cdot 10^{-12}}{1,00 \cdot 10^{-3}} = 8,56 \cdot 10^{-9}.$$

Тогда

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{7,02 \cdot 10^{-4}}{8,56 \cdot 10^{-9}} = 82009;$$

$$pH = -\lg a_{(H_3O^+)} = -\lg 0,0759 = 2 - \lg 7,59 = 1,12.$$

**Ответ:**  $[H_3O^+] \approx 0,100$  моль/дм<sup>3</sup>,  $[CN^-] \approx 8,56 \cdot 10^{-12}$  моль/дм<sup>3</sup>,  
 $a_{(H_3O^+)} = 0,0759$  моль/дм<sup>3</sup>,  $a_{(CN^-)} = 6,51 \cdot 10^{-12}$  моль/дм<sup>3</sup>,  
 $pH = 1,12$ , степень протолиза уменьшается в 82009 раз.

### 8.3. Равновесия в растворах, содержащих комплексные соединения

В растворах комплексные ионы ведут себя подобно слабым электролитам, т.е. подвергаются обратимой электролитической диссоциации. Этот процесс протекает ступенчато и характеризуется константами нестойкости  $K_n$  или константами образования  $\beta$ , которые являются обратными величинами друг к другу  $\left( K_n = \frac{1}{\beta} \right)$ .

При расчетах равновесий с участием комплексных ионов на данном этапе будут использоваться суммарные (общие) константы нестойкости или образования, равные произведению ступенчатых констант

$$\left( K_n = \prod_{i=1}^k K_{ni} \text{ или } \beta = \prod_{i=1}^k \beta_i \right).$$

**Пример 8.16.** Вычислить концентрацию ионов  $Hg^{2+}$  в 0,100 М растворе  $K_2[HgI_4]$ , если константа образования иона  $[HgI_4]^{2-}$  равна  $\beta = 6,70 \cdot 10^{30}$ . Во сколько раз изменится концентрация ионов  $Hg^{2+}$  после прибавления в 1,00 дм<sup>3</sup> раствора 0,100 моль  $KI$  ?

**Решение.** Присутствие ионов  $Hg^{2+}$  в растворе  $K_2[HgI_4]$  обусловлено процессом электролитической диссоциации иона  $[HgI_4]^{2-}$ , приводящим к образованию  $x$ , моль/дм<sup>3</sup> ионов  $Hg^{2+}$ ,  $4x$ , моль/дм<sup>3</sup> ионов  $I^-$  и  $(0,100 - x)$ , моль/дм<sup>3</sup> ионов  $[HgI_4]^{2-}$

	$[HgI_4]^{2-} \leftrightarrow Hg^{2+} + 4I^-$		
$C_0$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,100	—	—
$[ \quad ]$ , моль/дм <sup>3</sup>	$(0,100 - x)$	$x$	$4x$

Отсюда

$$\beta = \frac{[HgI_4]^{2-}}{[Hg^{2+}] \cdot [I^-]^4} = \frac{0,100 - x}{x \cdot (4x)^4} = 6,70 \cdot 10^{30}.$$

Учитывая очень большую константу образования иона  $[HgI_4]^{2-}$ , можно считать, что  $x \ll 0,1$  и тогда

$$\frac{0,100}{x \cdot (4x)^4} \approx 6,70 \cdot 10^{30},$$

или  $x = 1,42 \cdot 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup> =  $[Hg^{2+}]$ .

После прибавления в раствор сильного электролита  $KI$  произойдет его полная диссоциация на ионы

	$KI \rightarrow K^+ + I^-$		
$C_{соли}$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,100	–	–
$C_{ионов}$ , моль/дм <sup>3</sup>	–	0,100	0,100

В соответствии с принципом Ле Шателье появление в растворе одноименного иона  $I^-$  сместит установившееся равновесие влево и в результате в системе установится новое равновесие с новыми равновесными концентрациями ионов

	$[HgI_4]^{2-} \leftrightarrow Hg^{2+} + 4I^-$		
$C_0$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,100	–	0,100
$[ ]$ , моль/дм <sup>3</sup>	$0,100 - x_1$	$x_1$	$0,100 + 4x_1$

Отсюда

$$\beta = \frac{0,100 - x_1}{x_1 \cdot (0,100 + 4x_1)^4} = 6,70 \cdot 10^{30}$$

Так как  $x_1 \ll 0,1$ , это выражение можно упростить

$$\beta \approx \frac{0,100}{x_1 \cdot (0,100)^4} \approx 6,70 \cdot 10^{30}.$$

Тогда

$$x_1 \approx \frac{0,100}{(0,100)^4 \cdot 6,7 \cdot 10^{30}} = \frac{0,100}{6,70 \cdot 10^{27}} = 1,49 \cdot 10^{-28} \text{ моль/дм}^3,$$

т.е.  $[Hg^{2+}]' \cong 1,49 \cdot 10^{-28}$  моль/дм<sup>3</sup>.

После прибавления в раствор  $K_2[HgI_4]$  0,1 моль  $KI$  концентрация ионов  $Hg^{2+}$  уменьшилась в  $\frac{[Hg^{2+}]}{[Hg^{2+}]'} = \frac{x}{x_1} = \frac{1,42 \cdot 10^{-7}}{1,49 \cdot 10^{-28}} = 9,53 \cdot 10^{20}$  раз.

**Ответ:**  $[Hg^{2+}] = 1,42 \cdot 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>; уменьшится в  $9,53 \cdot 10^{20}$  раз.

**Пример 8.17.** Какие изменения произойдут в 0,100 М растворе  $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ , содержащем 0,700 моль/дм<sup>3</sup>  $NH_3$ , если к 1,00 дм<sup>3</sup> такого раствора прибавить 1,50 г  $KCl$ ? ( $K_H([Ag(NH_3)_2]^+) = 5,70 \cdot 10^{-8}$ ).

**Решение.** Исходя из реагентов, которые присутствуют в растворе, и прибавляемого в раствор  $KCl$  можно предположить, что единственным визуально наблюдаемым изменением в такой системе может быть выпадение осадка  $AgCl$  белого цвета. Поэтому решение задачи должно включать следующие действия: определение равновесной концентрации ионов  $Ag^+$  в исходном растворе, определение концентрации ионов  $Cl^-$  в растворе в момент прибавления  $KCl$ , определение выполнения условия выпадения осадка  $AgCl$ :

$$C_{Ag^+} \cdot C_{Cl^-} > PP_{AgCl}.$$

Для нахождения равновесной концентрации ионов  $Ag^+$  воспользуемся табличным значением  $K_H([Ag(NH_3)_2]^+) = 5,70 \cdot 10^{-8}$  и следующей схемой

	$[Ag(NH_3)_2]^+ \leftrightarrow Ag^+ + 2NH_3$		
$C_0$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,100		0,700
$[ \quad ]$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,100 - x	x	0,700 + x

Отсюда

$$K_H = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{x \cdot (0,700 + x)^2}{0,100 - x} = 5,70 \cdot 10^{-8}.$$

Присутствие дополнительного количества аммиака в растворе (0,700 моль/дм<sup>3</sup>) в соответствии с принципом Ле Шателье смещает равновесие влево, поэтому можно считать, что  $x \ll 0,1$  и  $x \ll 0,7$ .

Тогда  $0,700 + x \approx 0,700$ ,  $0,100 - x \approx 0,100$ , следовательно

$$K_H \approx \frac{x \cdot (0,700)^2}{0,100} \approx 5,70 \cdot 10^{-8}, \quad x \approx 1,16 \cdot 10^{-8}.$$

Равновесная концентрация ионов  $Ag^+$  в исходном растворе равна

$$[Ag^+] \approx x = 1,16 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3$$

Эта концентрация должна рассматриваться как исходная концентрация  $C_{Ag^+}$  в произведении ( $C_{Ag^+} \cdot C_{Cl^-}$ ) условия выпадения осадка  $AgCl$ .

Концентрация хлорид-ионов в растворе после прибавления в него сильного электролита  $KCl$  равна  $C_{Cl^-} = C_{KCl} = \frac{m(KCl)}{M(KCl) \cdot V_p} =$

$$= \frac{1,50}{74,5 \cdot 1} = 0,0201 \text{ моль/дм}^3.$$

Определяем, может ли выпасть осадок в этом случае

$$C_{Ag^+} \cdot C_{Cl^-} = 1,16 \cdot 10^{-8} \cdot 0,0201 = 2,33 \cdot 10^{-10} < 5,70 \cdot 10^{-8}.$$

Условие выпадения осадка  $AgCl$  не выполняется, поэтому видимых изменений при прибавлении 1,50 г  $KCl$  к 1,00 дм<sup>3</sup> 0,100 М раствора  $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ , содержащему 0,700 моль/дм<sup>3</sup>  $NH_3$ , не будет.

**Ответ:** видимых изменений не произойдет.

**Пример 8.18.** При какой концентрации ионов  $S^{2-}$  начнет выпадать осадок  $CuS$  из 0,0100 М раствора  $K_2[Cu(CN)_4]$ , содержащего 0,100 моль  $KCN$  в 1,00 дм<sup>3</sup> раствора?  $\beta([Cu(CN)_4]^{2-}) = 2,00 \cdot 10^{30}$ .

**Решение.** Осадок  $CuS$  начнет выпадать при выполнении условия  $C_{Cu^{2+}} \cdot C_{S^{2-}} > PP(CuS)$ , а значит концентрация сульфид ионов должна

быть больше отношения  $\frac{PP(CuS)}{C_{Cu^{2+}}}$ .

Концентрацию ионов  $Cu^{2+}$  определим, используя значение константы образования иона  $[Cu(CN)_4]^{2-}$ . Учитывая, что исходные (начальные) концентрации ионов  $[Cu(CN)_4]^{2-}$  и  $CN^-$  равны соответственно 0,0100 моль/дм<sup>3</sup> и 0,100 моль/дм<sup>3</sup> ( $KCN$  – сильный электролит, поэтому  $C_{CN^-} = C_{KCN}$ )

	$[Cu(CN)_4]^{2-} \leftrightarrow Cu^{2+} + 4CN^-$		
$C_0$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,0100	–	0,100
[ ], моль/дм <sup>3</sup>	0,0100 – x	x	0,100 + 4x

Отсюда

$$\beta = \frac{[Cu(CN)_4]^{2-}}{[Cu^{2+}] \cdot [CN^-]^4} = \frac{0,0100 - x}{x \cdot (0,100 + 4x)^4} = 2,00 \cdot 10^{30}.$$

Присутствие одноименного иона  $CN^-$  значительно смещает равновесие влево, поэтому  $x \ll 0,0100$ , и тогда

$$\beta \approx \frac{0,0100}{x \cdot (0,100)^4} \approx 2,00 \cdot 10^{30},$$

или  $x \approx 5,00 \cdot 10^{-29}$ , а значит  $[Cu^{2+}] \approx 5,00 \cdot 10^{-29}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Определим граничную концентрацию ионов  $S^{2-}$ , выше которой будет выпадать осадок  $CuS$

$$PP(CuS) = [Cu^{2+}] \cdot [S^{2-}].$$

Отсюда

$$[S^{2-}] = \frac{PP(CuS)}{[Cu^{2+}]} = \frac{1,4 \cdot 10^{-36}}{5,00 \cdot 10^{-29}} = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3.$$

Таким образом, осадок  $CuS$  начнет выпадать при  $C_{S^{2-}} > 2,8 \cdot 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup>.

**Ответ:** осадок выпадает при  $C_{S^{2-}} > 2,8 \cdot 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup>.

#### 8.4. Гидролиз солей

Реакция обменного взаимодействия вещества с водой без изменения степени окисления элементов называется *гидролизом*. Процесс гидролиза солей включает две основные стадии: полную электролитическую диссоциацию соли на ионы и последующий протолит с участием аниона или (и) аквакатиона (или катиона аммония). В водных растворах гидролизу подвергаются соли, образованные: а) слабыми кислотами и сильными основаниями; б) слабыми основаниями и сильными кислотами; в) слабыми кислотами и слабыми основаниями. Это происходит потому, что образующиеся при диссоциации соли катион, анион или оба вместе способны образовывать с ионами воды  $H^+$  и  $OH^-$  малодиссоциированные сложные ионы или соединения. В результате в растворе таких солей нарушается баланс между ионами  $H_3O^+$  и  $OH^-$  и это приводит к изменению рН среды. Она становится или кислой (рН < 7), или щелочной (рН > 7). При растворении в воде солей, образованных сильными основаниями и сильными кислотами, баланс между ионами  $H_3O^+$  и  $OH^-$  не нарушается ( $H_3O^+ = OH^-$ ), так как катионы и анионы этих солей не образуют с ионами  $H_3O^+$  и  $OH^-$  малодиссоциированных частиц. В растворах таких солей рН = 7. В водном растворе они гидролизу не подвергаются.

При изучении этого раздела необходимо научиться, во-первых, правильно записывать реакции гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной форме, во-вторых, проводить расчет степени гидролиза, константы гидролиза и рН среды.

Поскольку процесс гидролиза солей является обратимым, для его описания можно применить закон действующих масс, а в качестве основной характеристики использовать константу гидролиза  $K_r$ , которая является ни чем иным, как константой основности в случае гидролиза с участием

аниона или константой кислотности в случае гидролиза с участием аквакатиона (катиона аммония).

Константа гидролиза связана со степенью гидролиза (протолиза) соотношением

$$K_{\Gamma} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}, \quad (8.12)$$

где  $\alpha$  – степень гидролиза (протолиза), равная отношению числа молекул, подвергшихся гидролизу, к общему числу молекул соли;  $C$  – концентрация соли.

Гидролиз солей, образованных многозарядными катионами и анионами, протекает ступенчато. Каждая ступень характеризуется своей константой гидролиза, которые уменьшаются на каждой последующей ступени. Максимально гидролиз протекает по первой ступени, которая и определяет значение рН раствора данной соли.

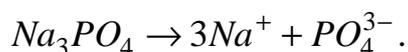
Рассмотрим примеры записи уравнений гидролиза и расчеты константы гидролиза, степени гидролиза и рН раствора для различного типа солей:

*1. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой*

Гидролиз в этом случае протекает с участием только аниона, поэтому в растворах рН > 7 (среда щелочная).

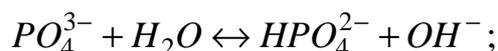
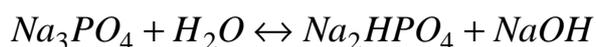
**Пример 8.19.** Написать в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения гидролиза  $Na_3PO_4$ . Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза и рН 0,150 М раствора этой соли.

**Решение.** Соль  $Na_3PO_4$ , образованная сильным основанием  $NaOH$  и слабой кислотой  $H_3PO_4$ , является хорошо растворимым сильным электролитом, поэтому в растворе полностью распадается на ионы

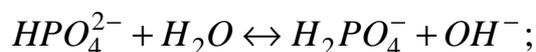
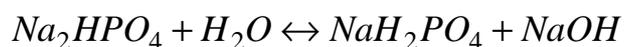


Запишем уравнение гидролиза  $Na_3PO_4$  в молекулярной и ионно-молекулярной форме по ступеням:

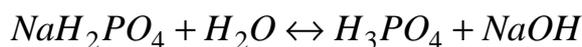
*1-я ступень*



*2-я ступень*



3-я ступень



Как видно из уравнений реакций, в ходе гидролиза  $Na_3PO_4$  в растворе образуется сильное основание (щелочь)  $NaOH$ , которое и определяет pH раствора.

Константу гидролиза для каждой ступени рассчитываем по формуле

$$K_{гидр.(i)} = \frac{K_B}{K_{\kappa(n-i+1)}}, \quad (8.13)$$

где  $K_B = 10^{-14}$  (при 298 К);  $K_{\kappa(n-i+1)}$  – константа кислотности;  $n$  – основность кислоты.

Для  $H_3PO_4$   $n = 3$ , поэтому для трех ступеней ее протолиза известны три константы кислотности (см. табл. 8.2):  $K_{\kappa 1} = 7,24 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{\kappa 2} = 6,17 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{\kappa 3} = 4,57 \cdot 10^{-13}$ .

Рассчитаем константы гидролиза для каждой ступени:

1) для первой ступени

$$K_{гидр.(1)} = \frac{K_B}{K_{\kappa(3-1+1)}} = \frac{K_B}{K_{\kappa 3}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{4,57 \cdot 10^{-13}} = 2,19 \cdot 10^{-2};$$

2) для второй ступени

$$K_{гидр.(2)} = \frac{K_B}{K_{\kappa(3-2+1)}} = \frac{K_B}{K_{\kappa 2}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{6,17 \cdot 10^{-8}} = 1,62 \cdot 10^{-7};$$

3) для третьей ступени

$$K_{гидр.(3)} = \frac{K_B}{K_{\kappa(3-3+1)}} = \frac{K_B}{K_{\kappa 1}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{7,24 \cdot 10^{-3}} = 1,38 \cdot 10^{-12}.$$

Сравнивая константы гидролиза, можно сделать вывод, что гидролиз протекает преимущественно по первой ступени ( $K_{гидр.(1)} \gg K_{гидр.(2)} \gg K_{гидр.(3)}$ ), поэтому степень гидролиза и величина pH раствора будут определяться первой ступенью гидролиза  $Na_3PO_4$ .

Степень гидролиза рассчитываем, используя формулу (8.12), которую можно упростить, если  $\frac{C_{соли}}{K_{гидр.(1)}} \geq 100$ .

Проверим это условие для данной задачи:  $\frac{C_{\text{соли}}}{K_{\text{гидр.}(1)}} = \frac{0,15}{2,19 \cdot 10^{-2}} = 6,8 < 100$ .

Условие не выполняется, поэтому необходимо использовать формулу (8.12), записанную в виде  $\alpha^2 \cdot C + K_{\text{гидр.}} \cdot \alpha - K_{\text{гидр.}} = 0$ , и тогда

$$\alpha = \frac{-K_{\text{гидр.}} + \sqrt{K_{\text{гидр.}}^2 + 4K_{\text{гидр.}} \cdot C_{\text{соли}}}}{2 \cdot C_{\text{соли}}} =$$

$$= \frac{-2,19 \cdot 10^{-2} + \sqrt{4,80 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 2,19 \cdot 10^{-2} \cdot 0,150}}{2 \cdot 0,150} = 0,317 \quad (31,7 \%)$$

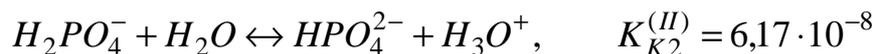
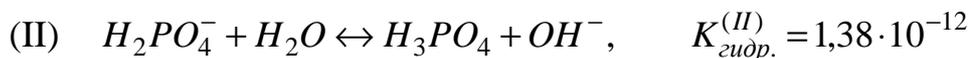
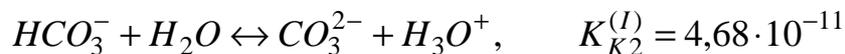
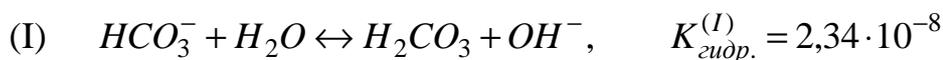
Равновесная концентрация ионов  $\text{OH}^-$  в растворе равна  $\alpha \cdot C_{\text{соли}} = 0,317 \cdot 0,150 = 0,0475$  моль/дм<sup>3</sup>.

Тогда

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg 0,0475 \approx 12,7.$$

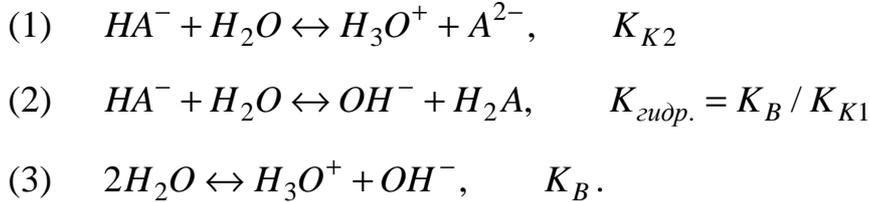
**Ответ:**  $K_{\text{гидр.}(1)} = 2,19 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_{\text{гидр.}(2)} = 1,62 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{\text{гидр.}(3)} = 1,38 \cdot 10^{-12}$ ;  
 $\alpha = 0,317$  (31,7 %);  $\text{pH} = 12,7$  (среда щелочная).

В растворах кислых солей, например,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и других анионы одновременно участвуют в процессах присоединения и отдачи протонов, т.е. проявляют свойства амфолитов. Первый процесс характеризуется константой гидролиза и сопровождается подщелачиванием раствора, а второй – соответствующей константой кислотности и ведет к его подкислению. В таких растворах значение pH зависит от соотношения констант гидролиза ( $K_{\text{гидр.}}$ ) и кислотности ( $K_{\text{Ki}}$ ), если  $K_{\text{гидр.}} > K_{\text{Ki}}$ , то  $\text{pH} > 7$ , а если  $K_{\text{гидр.}} < K_{\text{Ki}}$ , то  $\text{pH} < 7$ . Например, в растворах  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  устанавливаются следующие равновесия:

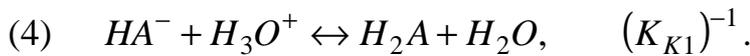


Сравнение констант гидролиза и кислотности для ионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  показывает, что в случае (I)  $K_{\text{гидр.}}^{(I)} > K_{\text{K}2}^{(I)}$ , поэтому раствор  $\text{NaHCO}_3$  имеет щелочную реакцию ( $\text{pH} > 7$ ), а в случае (II)  $K_{\text{гидр.}}^{(II)} < K_{\text{K}2}^{(II)}$ , поэтому раствор  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  имеет кислую реакцию ( $\text{pH} < 7$ ).

Количественные расчеты равновесных концентраций ионов и значения рН в растворах кислых солей являются сложными и требуют учета всех равновесий. Так, в растворе натриевой соли некоторой слабой двухосновной кислоты  $NaHA$  необходимо учитывать следующие равновесия:



Вычитая из уравнения (2) уравнение (3), получаем



Совместное рассмотрение равновесий (1) и (4) в некоторых случаях позволяет существенно упростить расчеты. В простейшем случае, когда выполняются одновременно условия  $K_B \ll K_{K2} \cdot K_{K1}$ ,  $K_B \ll C_{соли} \cdot K_{K2}$ ,  $K_B \ll C_{соли} \cdot [H_3O^+]_0$ , где  $K_{K1}$  и  $K_{K2}$  – первая и вторая константа кислотности кислоты  $H_2A$ ,  $[H_3O^+]_0$  – концентрация оксоний ионов, определенная с учетом только равновесия (1), расчет равновесных концентраций частиц и рН раствора можно проводить по схеме:

	1	$HA^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^{2-},$		$K_{K2}$
	+	$HA^- + H_3O^+ \leftrightarrow H_2A + H_2O,$		$(K_{K1})^{-1}$
	1	$2HA^- \leftrightarrow A^{2-} + H_2A,$		$K_{K2} \cdot (K_{K1})^{-1}$
$C_0, \text{ моль/дм}^3$		$C$	–	–
$[ ]_0, \text{ моль/дм}^3$		$C - 2x$	$x$	$x$

В соответствии с законом действующих масс

$$K_{K2}(K_{K1})^{-1} = \frac{[A^{2-}][H_2A]}{[HA^-]^2} = \frac{x^2}{(C - 2x)^2} \quad \text{или} \quad \sqrt{K_{K2}(K_{K1})^{-1}} = \frac{x}{(C - 2x)}.$$

Отсюда

$$x = [A^{2-}] = [H_2A] = \frac{C \sqrt{K_{K2}(K_{K1})^{-1}}}{1 + 2\sqrt{K_{K2}(K_{K1})^{-1}}} \quad (8.14)$$

$$[HA^-] = C - 2x. \quad (8.15)$$

Из равновесий (1) и (4) следует

$$[H_3O^+] = \frac{K_{K2}[HA^-]}{[A^{2-}]} = \frac{K_{K1}[H_2A]}{[HA^-]} \quad (8.16)$$

**Пример 8.20.** Вычислить рН и равновесные концентрации частиц в 0,300 М растворе  $NaHSeO_3$ , если  $K_{K1} = 3,00 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{K2} = 1,00 \cdot 10^{-8}$ .

**Решение.**  $NaHSeO_3$  в растворе практически полностью диссоциирует на  $Na^+$  и  $HSeO_3^-$  ионы, причем  $C_{Na^+} = C_{HSeO_3^-} = 0,300$  моль/дм<sup>3</sup>. Для приближенной оценки концентрации ионов  $H_3O^+$  в растворе рассмотрим равновесие



Поскольку выполняется условие  $C / K_{K2} \geq 100$  ( $0,300 / 1,00 \cdot 10^{-8} \gg 100$ ), то  $[H_3O^+]_0 \approx \sqrt{K_{K2} \cdot C_{соли}} = \sqrt{1,00 \cdot 10^{-8} \cdot 0,300} = 5,48 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Величина  $[H_3O^+]_0 = 5,48 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, конечно, больше истинной величины  $[H_3O^+]$  в растворе  $NaHSeO_3$ , так как часть образующихся  $H_3O^+$  ионов расходуется на образование  $H_2SeO_3$  по уравнению



Поскольку в рассматриваемой системе выполняются условия

$$K_B = 1,00 \cdot 10^{-14} \ll K_{K1} \cdot K_{K2} = 1,00 \cdot 10^{-8} \cdot 3,00 \cdot 10^{-3} = 3,00 \cdot 10^{-11},$$

$$K_B = 1,00 \cdot 10^{-14} \ll C \cdot K_{K2} = 0,300 \cdot 1,00 \cdot 10^{-8} = 3,00 \cdot 10^{-9},$$

$$K_{K1} = 3,00 \cdot 10^{-3} \ll C = 0,300,$$

$$K_B = 1,00 \cdot 10^{-14} \ll C[H_3O^+]_0 = 0,300 \cdot 5,48 \cdot 10^{-5} = 1,64 \cdot 10^{-5},$$

для расчетов можно воспользоваться формулами (8.14), (8.15) и (8.16)

$$[SeO_3^{2-}] = [H_2SeO_3] = \frac{0,300 \cdot \sqrt{1,00 \cdot 10^{-8} \cdot (3,00 \cdot 10^{-3})^{-1}}}{1 + 2\sqrt{1,00 \cdot 10^{-8} \cdot (3,00 \cdot 10^{-3})^{-1}}} = 5,44 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$[HSeO_3^-] = 0,300 - 5,44 \cdot 10^{-4} = 0,299 \text{ моль/дм}^3$$

$$[H_3O^+] = \frac{1,00 \cdot 10^{-8} \cdot 0,299}{5,44 \cdot 10^{-4}} = 5,50 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$$

$$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg 5,50 \cdot 10^{-6} = 5,26$$

**Ответ:**  $[SeO_3^{2-}] = 5,44 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[HSeO_3^-] = 0,299$  моль/дм<sup>3</sup>;  
pH = 5,26.

В тех случаях, когда  $[H_3O^+]_0 \ll 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>, собственной ионизацией воды пренебречь нельзя, а, наоборот, можно не принимать во внимание кислотные свойства  $HA^-$  иона, т.е. равновесие (1). Задача сводится, таким образом, к расчету по уравнению гидролиза (2)

	$HA^- + H_2O \leftrightarrow H_2A + OH^-$			$K_{гидр.} = K_B / K_{K1}$
$C_0$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C$		–	–
$[ ]$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C - x$		$x$	$x$

По закону действующих масс

$$\frac{x^2}{C - x} = \frac{K_B}{K_{K1}}$$

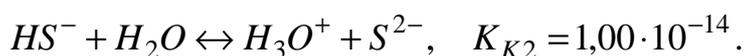
Если  $x \ll C$ , то

$$[OH^-] = [H_2A] \approx \sqrt{\frac{C \cdot K_B}{K_{K1}}} \quad (8.17)$$

и  $pH = 14 + \lg[OH^-]$

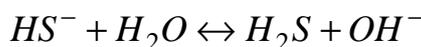
**Пример 8.21.** Вычислить равновесные концентрации всех частиц и pH в растворе  $KHS$ , если  $C(KHS) = 1,50 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

**Решение.** Гидросульфид калия в растворе практически полностью диссоциирует на ионы  $C(K^+) = C(HS^-) = 1,50 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Рассчитаем  $[H_3O^+]_0$ , учитывая только кислотные свойства иона  $HS^-$



Поскольку  $\frac{C}{K_{K2}} \geq 100 \left( \frac{1,50 \cdot 10^{-4}}{1,00 \cdot 10^{-14}} = 1,50 \cdot 10^{10} \gg 100 \right)$ , то  $[H_3O^+]_0 =$   
 $= \sqrt{K_{K2} \cdot C} = \sqrt{1,00 \cdot 10^{-14} \cdot 1,50 \cdot 10^{-4}} = 1,22 \cdot 10^{-9}$  моль/дм<sup>3</sup>.

В связи с тем, что выполняется условие  $[H_3O^+]_0 \ll 10^{-7}$ , расчет равновесных концентраций частиц в растворе  $KHS$  можно произвести с учетом только уравнения гидролиза



по формуле (8.17)

$$[OH^-] = [H_2S] \approx \sqrt{\frac{1,50 \cdot 10^{-4} \cdot 1,00 \cdot 10^{-14}}{1,05 \cdot 10^{-7}}} = 3,78 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3,$$

и тогда

$$pH = 14 + \lg[OH^-] = 14 + \lg 3,78 \cdot 10^{-6} = 14 - 6 + \lg 3,78 = 8,55$$

$$[HS^-] \approx 1,50 \cdot 10^{-4} - 3,78 \cdot 10^{-6} = 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

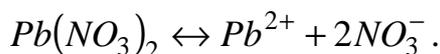
**Ответ:**  $[OH^-] = [H_2S] \approx 3,78 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3,$   
 $[HS^-] = 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3; pH = 8,55.$

## 2. Соль образована сильной кислотой и слабым основанием

Гидролиз таких солей протекает с участием только катиона, поэтому в растворе  $pH < 7$  (среда кислая).

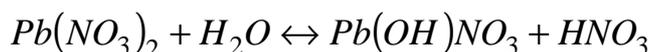
**Пример 8.22.** Написать в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения гидролиза  $Pb(NO_3)_2$ . Вычислить константы гидролиза, степень гидролиза и  $pH$  0,100 М раствора  $Pb(NO_3)_2$ .

**Решение.** Соль  $Pb(NO_3)_2$  образована сильной кислотой  $HNO_3$  и слабым основанием  $Pb(OH)_2$ , является хорошо растворимым сильным электролитом, поэтому в растворе полностью распадается на ионы

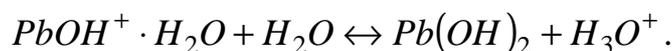


Запишем уравнения гидролиза  $Pb(NO_3)_2$  в молекулярной и ионно-молекулярной форме по ступеням:

1-я ступень



2-я ступень



В ходе гидролиза  $Pb(NO_3)_2$  в растворе образуется сильная кислота  $HNO_3$ , поэтому  $pH < 7$  (среда кислая). Константу гидролиза для каждой ступени определяем по формуле

$$K_{гидр.(i)} = \frac{K_B}{K_{o(m-i+1)}}, \quad (8.18)$$

где  $K_B = 1,00 \cdot 10^{-14}$  (при 298 К);  $K_{o(m-i+1)}$  – константа диссоциации основания;  $m$  – кислотность основания (равна числу  $OH$ -групп в молекуле основания).

Для  $Pb(OH)_2$   $m = 2$ , поэтому для двух ступеней диссоциации известны два значения констант:  $K_{o1} = 9,55 \cdot 10^{-4}$  и  $K_{o2} = 3,00 \cdot 10^{-8}$ .

Рассчитаем константы гидролиза для каждой ступени:

1) для первой

$$K_{гидр.(1)} = \frac{K_B}{K_{o(2-1+1)}} = \frac{K_B}{K_{o2}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{3,00 \cdot 10^{-8}} = 3,33 \cdot 10^{-7};$$

2) для второй

$$K_{гидр.(2)} = \frac{K_B}{K_{o(2-2+1)}} = \frac{K_B}{K_{o1}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{9,55 \cdot 10^{-4}} = 1,05 \cdot 10^{-11}.$$

Поскольку  $K_{гидр.(1)} \gg K_{гидр.(2)}$ , гидролиз протекает преимущественно по первой ступени. Поэтому степень гидролиза и  $pH$  раствора будут определяться первой ступенью гидролиза.

Выполнение условия  $\frac{C_{соли}}{K_{гидр.(1)}} \geq 100$  позволяет использовать упрощенную формулу для расчета степени гидролиза

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{гидр.(1)}}{C_{соли}}}.$$

В задаче это условие выполняется

$$\frac{C_{соли}}{K_{гидр.(1)}} = \frac{0,100}{3,33 \cdot 10^{-7}} = 3,00 \cdot 10^5 \gg 100.$$

Следовательно

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{3,33 \cdot 10^{-7}}{0,1}} = 1,82 \cdot 10^{-3} \quad (0,182 \%).$$

Равновесная концентрация ионов  $H_3O^+$  равна

$$[H_3O^+] \approx \alpha \cdot C_{соли} = 0,00182 \cdot 0,100 \approx 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Значит

$$\text{pH} = -\lg[H_3O^+] = -\lg 1,82 \cdot 10^{-4} = 4 - \lg 1,82 = 3,74.$$

**Ответ:**  $K_{\text{гидр.}(1)} = 3,33 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{\text{гидр.}(2)} = 1,05 \cdot 10^{-11}$ ,

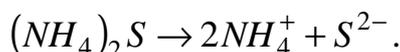
$$\alpha = 1,82 \cdot 10^{-3} \text{ (0,182 \%)}, \text{pH} = 3,74.$$

3. Соль образована слабой кислотой и слабым основанием

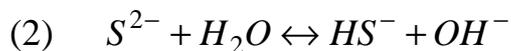
Гидролиз таких солей протекает с участием одновременно катионов и анионов. Это приводит к появлению в растворе одновременно ионов  $H_3O^+$  (при гидролизе с участием катиона) и  $OH^-$  (при гидролизе с участием аниона). Эти ионы взаимодействуют между собой с образованием молекул  $H_2O$ . Поэтому pH раствора будет зависеть от того, каких ионов ( $H_3O^+$  или  $OH^-$ ) образуется больше в процессе гидролиза. Если больше образуется ионов  $H_3O^+$  – среда кислая, а если больше образуется ионов  $OH^-$  – среда щелочная.

**Пример 8.23.** Написать в ионно-молекулярной форме уравнения гидролиза  $(NH_4)_2S$ . Какова будет реакция раствора (кислая или щелочная)?

**Решение.** Соль  $(NH_4)_2S$  является хорошо растворимым сильным электролитом, распадающимся в растворе на ионы



При гидролизе  $(NH_4)_2S$  устанавливаются равновесия:



Рассчитаем для равновесий (1) и (2) константы гидролиза:  
для равновесия (1)

$$K_{\text{гидр.}(1)} = \frac{K_B}{K_o} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = 5,75 \cdot 10^{-10};$$

для равновесия (2)

$$K_{\text{гидр.}(2)} = \frac{K_B}{K_{\kappa(2-1+1)}} = \frac{K_B}{K_{\kappa 2}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,23 \cdot 10^{-13}} = 8,13 \cdot 10^{-2}.$$

Сравнение констант гидролиза для равновесия (1) и (2) показывает, что гидролиз ионов  $S^{2-}$  протекает значительно сильнее, поэтому ионов  $OH^-$  будет больше, чем ионов  $H_3O^+$ . После реакции  $H_3O^+ + OH^- = H_2O$  в избытке будут ионы  $OH^-$ , которые и определяют щелочную реакцию раствора.

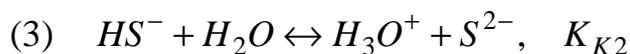
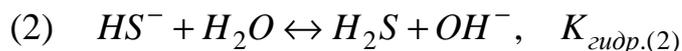
**Ответ:** среда щелочная.

**Пример 8.24.** Написать в ионно-молекулярной форме уравнения гидролиза соли  $NH_4HS$ . Указать реакцию раствора.

**Решение.** Соль  $NH_4HS$  является хорошо растворимым сильным электролитом и в растворе полностью диссоциирует на ионы



Образовавшиеся ионы участвуют в следующих протолитических равновесиях:



Константы протолитического равновесия для каждого процесса равны: для равновесия (1)

$$K_{гидр.(1)} = 5,75 \cdot 10^{-10} \text{ из примера (8.21);}$$

для равновесия (2)

$$K_{гидр.(2)} = \frac{K_B}{K_{K(2-2+1)}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{K_{K1}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,05 \cdot 10^{-7}} = 9,52 \cdot 10^{-8};$$

для равновесия (3)

$$K_{K2} = 1,23 \cdot 10^{-13}.$$

Сравнение рассчитанных констант гидролиза  $K_{гидр.(1)}$  и  $K_{гидр.(2)}$  показывает, что их различие не столь велико, как в примере 8.21, поэтому среда будет слабощелочной, т.к.  $K_{гидр.(2)} > K_{гидр.(1)}$ . Равновесие (3) не влияет на состояние среды из-за очень малой константы  $K_{K2}$ .

**Ответ:** среда слабощелочная.

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Вычислить ионную силу и активность ионов в 0,0900 н растворе  $Al_2(SO_4)_3$ , содержащем кроме этого 0,0100 моль/дм<sup>3</sup>  $H_2SO_4$ . *Ответ:*  $I_c = 0,255$ ;  $a_{H_3O^+} = 0,0136$  моль/дм<sup>3</sup>;  $a_{SO_4^{2-}} = 0,0117$  моль/дм<sup>3</sup>;  $a_{Al^{3+}} = 9,27 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

2. Рассчитать ионную силу, активности ионов и pH в конечном растворе, приготовленном смешением 200 см<sup>3</sup> 0,100 М раствора  $Ba(OH)_2$  и 100 см<sup>3</sup> 0,200 М раствора  $HCl$  с последующим разбавлением водой до 10,0 дм<sup>3</sup>. *Ответ:*  $I_c = 6,00 \cdot 10^{-3}$ ;  $a_{Ba^{2+}} = 1,44 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $a_{Cl^-} = 1,84 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>; pH = 11,3.

3. В 510 см<sup>3</sup> при 291 К растворяется 0,0169 г  $Ag_2CrO_4$ . Чему равно произведение растворимости этой соли?

4. Вычислите растворимость (в моль/дм<sup>3</sup> и в г/дм<sup>3</sup>)  $Ag_2S$  в воде.

5. В каком объеме насыщенного раствора  $Ag_2SO_3$  содержится 1,00 мг серебра (в виде  $Ag^+$ )?

6. Во сколько раз растворимость  $Al(OH)_3$  отличается от растворимости  $Mg(OH)_2$  в воде при 298 К?

7. Вычислите объем воды, в котором можно растворить 1,00 мг  $HgS$  при 298 К? *Ответ:*  $1,15 \cdot 10^{17}$  дм<sup>3</sup>.

8. Определите, во сколько раз уменьшится растворимость  $Ba_3(PO_4)_2$  в 0,100 М растворе  $BaCl_2$  по сравнению с его растворимостью в воде при 298 К (без учета и с учетом влияния ионной силы раствора)? *Ответ:* без учета ионной силы – в  $7,3 \cdot 10^9$  раз; с учетом ионной силы – в  $1,7 \cdot 10^7$  раз.

9. Определите растворимость (моль/дм<sup>3</sup>)  $Mn(OH)_2$  в 0,100 М растворе  $NaCl$ . Чему равен pH полученного раствора? *Ответ:* pH = 10,13;  $S = 6,7 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

10. Определите, выпадет ли осадок после сливания 5,00 см<sup>3</sup>  $8,00 \cdot 10^{-3}$  н раствора  $ZnCl_2$  и 15,00 см<sup>3</sup>  $3,00 \cdot 10^{-3}$  М раствора  $Na_2S$  при 298 К? *Ответ:* выпадет.

11. Рассчитайте равновесные концентрации ионов в 0,100 М растворе  $H_3AsO_4$ . Как изменяются эти величины, если в 1,00 дм<sup>3</sup> этого раствора прибавить 0,100 моль  $HCl$ ? *Ответ:* до прибавления  $HCl$ :

$$[H_3O^+] = 2,08 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3; [H_2AsO_4^-] = 2,08 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[HAsO_4^{2-}] = 1,07 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3; [AsO_4^{3-}] = 1,55 \cdot 10^{-17} \text{ моль/дм}^3;$$

после прибавления  $HCl$ :

$$[H_3O^+] = 0,100 \text{ моль/дм}^3; [H_2AsO_4^-] = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[HAsO_4^{2-}] = 5,8 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3; [AsO_4^{3-}] = 1,7 \cdot 10^{-19} \text{ моль/дм}^3.$$

12. Определите pH и степень протолиза в 0,100 М растворе  $Al_2(SO_4)_3$ . *Ответ:* pH = 2,9;  $\alpha = 6,9 \cdot 10^{-3}$  (0,69 %).

13. Определите, во сколько раз уменьшится степень протолиза  $HF$  в 0,0200 М растворе при 298 К в присутствии 0,100 моль/дм<sup>3</sup>  $H_2SO_4$ ? *Ответ:* в 50 раз.

14. Рассчитайте равновесные концентрации и активности ионов, степень протолиза, pH в  $7,50 \cdot 10^{-3}$  М растворе  $NH_3 \cdot H_2O$ , содержащем 0,100 моль/дм<sup>3</sup>  $KOH$ . Во сколько раз уменьшится степень протолиза в этом случае? *Ответ:*  $[NH_4^+] = 2,26 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $a_{NH_4^+} = 1,72 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[OH^-] \approx 0,100$  моль/дм<sup>3</sup>;  $a_{OH^-} = 0,076$  моль/дм<sup>3</sup>; в 160 раз.

15. Чему должно быть равно значение pH в 0,0100 М растворе  $H_2S$ , подкисленного серной кислотой, чтобы концентрация ионов  $S^{2-}$  составила  $1,00 \cdot 10^{-19}$  моль/дм<sup>3</sup>. Определите концентрацию  $H_2SO_4$  в этом растворе и активность ионов  $HS^-$ . *Ответ:* pH = 1,99;  $C(H_2SO_4) = 5,1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $a_{HS^-} = 7,25 \cdot 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup>.

16. Определите pH и степень протолиза в 0,100 М растворе  $Na_2CO_3$ . *Ответ:* pH = 11,7;  $\alpha = 0,046$  (4,6 %).

17. Вычислите концентрацию ионов  $Cd^{2+}$  в 0,150 М растворе  $K_2[Cd(CN)_4]$ , содержащем 7,00 г/дм<sup>3</sup>  $NaCN$ . При какой концентрации ионов  $S^{2-}$  из этого раствора начнет выпадать осадок  $CdS$ ? Константа нестойкости иона  $[Cd(CN)_4]^{2-}$  равна  $7,80 \cdot 10^{-18}$ . *Ответ:*  $[Cd^{2+}] = 2,8 \cdot 10^{-15}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[S^{2-}] = 2,32 \cdot 10^{-13}$  моль/дм<sup>3</sup>.

18. Произойдет ли осаждение сульфида ртути (II) при прибавлении к  $1,00 \text{ дм}^3$   $0,0100 \text{ М}$  раствора  $K_2[HgBr_4]$ , содержащего  $0,0100$  моль  $KBr$ , насыщенного раствора  $PbS$  объемом  $1,00 \text{ дм}^3$ ? Константа образования иона  $[HgBr_4]^{2-}$  равна  $1,00 \cdot 10^{21}$ . *Ответ:* осадок выпадет.

19. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения гидролиза  $KClO$ . Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и рН для  $0,150 \text{ М}$  раствора  $KClO$ . *Ответ:* рН = 10,4;  $\alpha = 0,0015$  (0,15 %);  $K_{гидр.} = 3,55 \cdot 10^{-7}$ .

20. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения гидролиза  $Na_3AsO_4$ .

21. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения гидролиза  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $CrCl_3$ ,  $ZnSO_4$ .

22. Одинакова ли будет реакция растворов солей  $Na_3PO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ ? Напишите соответствующие уравнения реакций. Рассчитайте константы гидролиза и сравните их с константами кислотности соответствующих анионов.

23. Что произойдет при сливании водных растворов  $FeCl_3$  и  $Na_2CO_3$ ? Почему? Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

24. Вычислите равновесные концентрации частиц и рН в растворе гидрокарбоната натрия, если  $C(NaHCO_3) = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ . *Ответ:*  $[CO_3^{2-}] = [H_2CO_3] = 2,06 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ;  $[HCO_3^-] = 1,96 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ ; рН = 8,35.

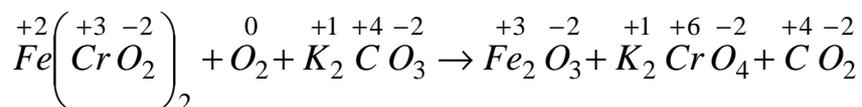
## 9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

### 9.1. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Для составления уравнения окислительно-восстановительной реакции необходимо, во-первых, знать химические формулы исходных и получающихся веществ, во-вторых, представить схему реакции, в-третьих, определить восстановитель и окислитель, сравнив степени окисления химических элементов до реакции и после реакции, в-четвертых, выбрать метод составления уравнения реакции. Если реакция протекает в газовой или твердой фазе, то целесообразно использовать метод электронного баланса. Для реакций, протекающих в растворах, необходимо использовать электронно-ионный метод (метод полуреакций).

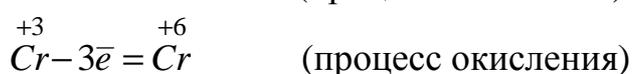
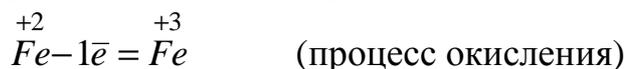
**Пример 9.1.** При нагревании  $Fe(CrO_2)_2$  в смеси с поташем в присутствии кислорода образуется оксид железа (III), хромат калия и углекислый газ. Составить уравнения реакции.

**Решение.** Так как все исходные вещества и продукты известны, составляем схему реакции и определяем степени окисления химических элементов

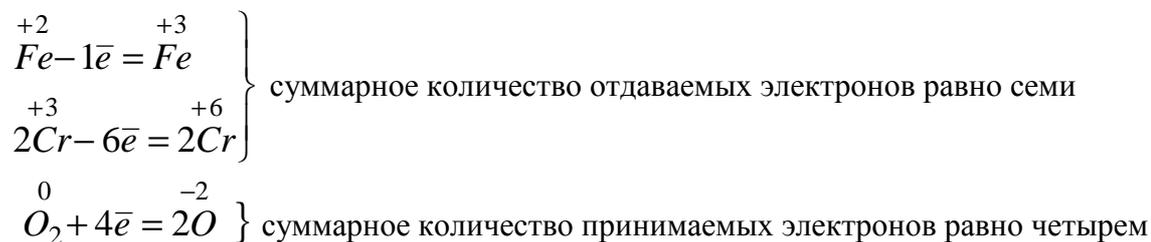


Степени окисления изменили железо (с +2 на +3), хром (с +3 на +6), кислород (с 0 на -2). Следовательно, элементами-восстановителями являются железо и хром, а элементом-окислителем – кислород. Железо и хром окисляются, а кислород восстанавливается. Реакция протекает с участием твердых ( $Fe(CrO_2)_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $K_2CO_3$ ) и газообразных ( $O_2$ ,  $CO_2$ ) веществ, поэтому для составления уравнения реакции используем метод электронного баланса:

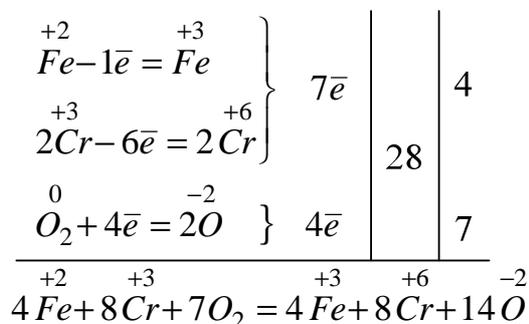
а) составляем электронные уравнения, выражающие процессы отдачи и присоединения электронов



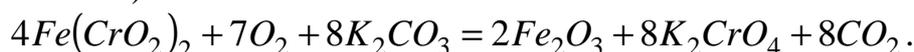
Поскольку железо и хром входят в состав одного и того же вещества  $Fe(CrO_2)_2$  в соотношении 1:2, то это необходимо обязательно учесть при составлении электронных уравнений, т.е. записать в следующем виде



Для уравнивания суммарного количества отдаваемых и принимаемых электронов необходимо найти наименьшее делимое для чисел семь и четыре. Оно равно 28. Следовательно, первые два электронных уравнения нужно умножить на 4, а последнее – на 7 и сложить их



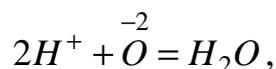
Найденные стехиометрические коэффициенты позволяют перейти от схемы к уравнению реакции в окончательном виде (стрелка заменяется знаком равенства)



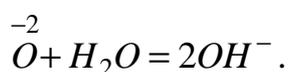
Правильность написания уравнения реакции проверяем путем подсчета атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения.

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций с помощью электронно-ионного метода (методом полуреакций) необходимо руководствоваться следующим:

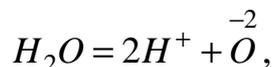
1. Если частица-окислитель содержит больше кислорода, чем полученная из нее в результате восстановления новая частица, то освобождающийся кислород  $\overset{-2}{O}$  в кислой среде образует с ионами водорода  $H^+$  воду



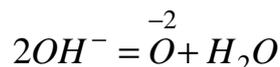
а в нейтральной с молекулами воды – ионы  $OH^-$



2. Если частица-восстановитель содержит меньшее число атомов кислорода, чем образующаяся после ее окисления, то недостающее количество их пополняется в кислых и нейтральных средах за счет воды, а в щелочных – за счет гидроксид-ионов. При этом в первом случае дополнительно образуются ионы  $H^+$



а во втором – молекулы воды

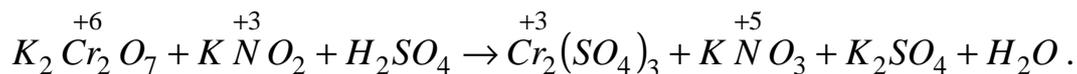


3. Твердые и газообразные вещества, а также слабые электролиты записывают в молекулярной форме, сильные электролиты – в виде ионов.

4. В ионную схему включают те частицы, которые подвергаются изменению, т.е. проявляют восстановительные или окислительные свойства, а также частицы, характеризующие среду: кислую – ион  $H^+$ , щелочную – ион  $OH^-$  и нейтральную – молекула  $H_2O$ .

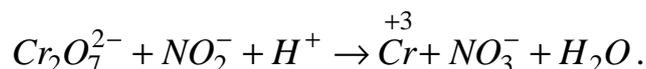
**Пример 9.2.** Составить уравнение реакции между  $K_2Cr_2O_7$  и  $KNO_2$  в кислой среде, если в качестве продуктов образуются соединения хрома (III) и азота (V).

**Решение.** Учитывая, что для создания кислой среды используется  $H_2SO_4$ , составим схему реакции и определим степени окисления элементов



Степени окисления изменили хром (с +6 на +3) и азот (с +3 на +5). Следовательно, роль окислителя выполняет  $K_2Cr_2O_7$ , а восстановителя –  $KNO_2$ .

Составим схему реакции в ионной форме, учитывая, что  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KNO_2$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$ ,  $KNO_3$  и  $H_2SO_4$  являются хорошо растворимыми сильными электролитами



Из схемы видно, что  $Cr_2O_7^{2-}$  восстанавливается до  $Cr^{+3}$ , а  $NO_2^-$  окисляется до  $NO_3^-$ . Составим полуреакции процессов восстановления и окисления в соответствии со следующим алгоритмом.

1. Для процесса восстановления:

1) записываем частицу-окислитель в левой части и продукт ее восстановления в правой части полуреакции



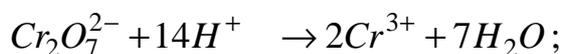
2) уравниваем число атомов элемента-окислителя слева и справа



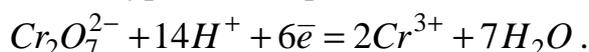
3) так как частица-окислитель слева содержит большее число атомов кислорода, чем частица-продукт, то для связывания атомов кислорода используем ионы  $H^+$  (среда кислая). В результате образуется вода



4) уравниваем количества атомов кислорода и водорода слева и справа



5) суммарный заряд всех частиц в левой части полуреакции должен быть равен суммарному заряду всех частиц в правой части. Это достигается прибавлением определенного количества электронов слева. В результате получаем уравнение полуреакции процесса восстановления



2. Для процесса окисления:

1) записываем частицу-восстановитель в левой части и продукт ее окисления в правой части полуреакции



2) уравниваем число атомов элемента-восстановителя слева и справа. В данном случае оно одинаково слева и справа;

3) так как частица-восстановитель слева содержит меньшее число атомов кислорода, чем частица-продукт, то в качестве поставщика недостающих атомов кислорода используем молекулы воды (в щелочной среде ионы  $OH^-$ ). В результате образуются ионы  $H^+$

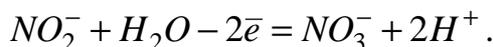


4) уравниваем количество атомов кислорода и водорода слева и справа

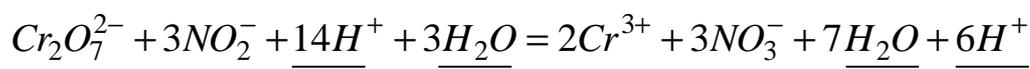
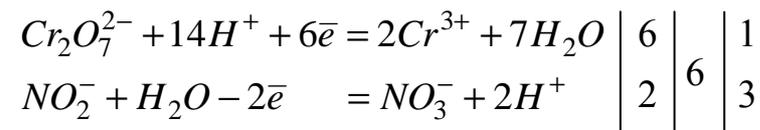


5) суммарный заряд всех частиц в левой части полуреакции должен быть равен суммарному заряду всех частиц в правой части. Это достигается

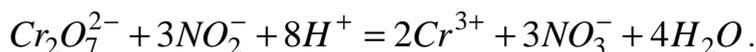
вычитанием определенного количества электронов слева. В результате получаем уравнение полуреакции процесса окисления



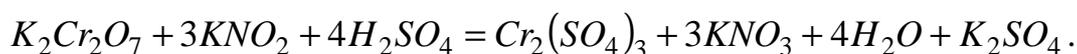
Общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем. Для выполнения этого условия находим общее делимое для чисел 6 и 2, умножаем каждую полуреакцию на соответствующий коэффициент и складываем их



После сокращений получаем уравнение окислительно-восстановительной реакции в ионно-молекулярной форме

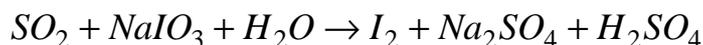


По нему составляем молекулярное уравнение:



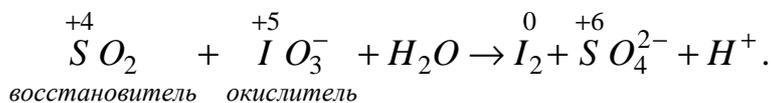
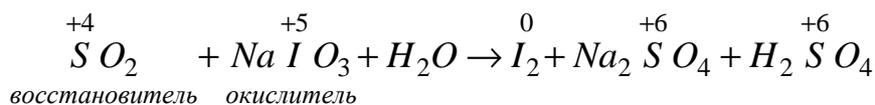
Приведенные алгоритмы, несмотря на большое многообразие окислительно-восстановительных реакций, являются основой при составлении их уравнений. Однако при этом необходимо учитывать особенности каждой реакции. Рассмотрим некоторые примеры.

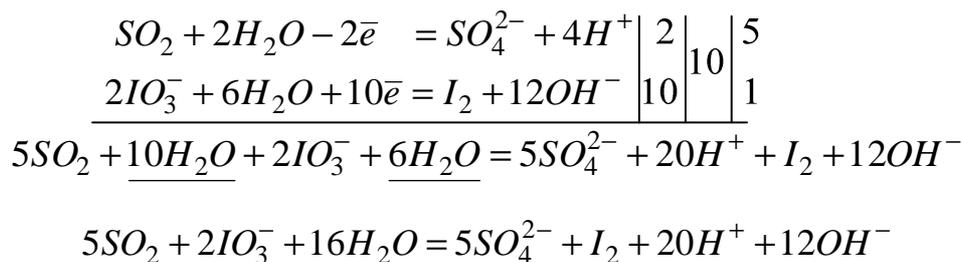
**Пример 9.3.** На основании схемы



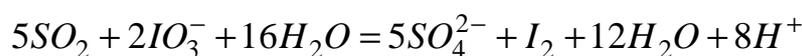
составить уравнение реакции.

**Решение.** Определим степени окисления элементов, запишем схему реакции в ионно-молекулярной форме, определим частицы, выполняющие роль окислителя и восстановителя, и составим полуреакции восстановления и окисления, учитывая, что реакция протекает в нейтральной среде

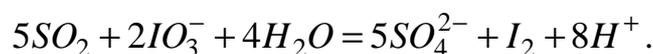




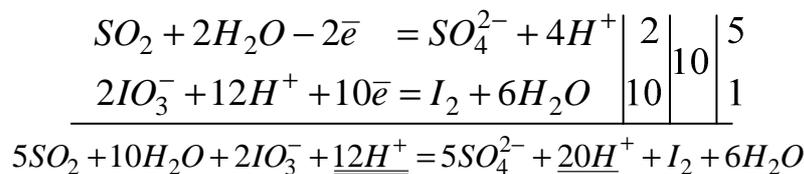
Как видно из полученного ионно-молекулярного уравнения реакции, в правой его части одновременно присутствуют ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , которые реагируют между собой с образованием воды. Следовательно, с учетом образования воды это уравнение примет вид



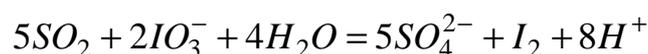
или



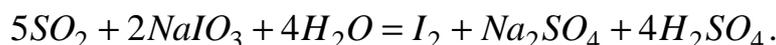
Составление этого уравнения можно существенно упростить, если во второй полуреакции вместо воды использовать ионы водорода  $H^+$ , образующиеся в первой полуреакции



или



По ионно-молекулярному уравнению составляем молекулярное



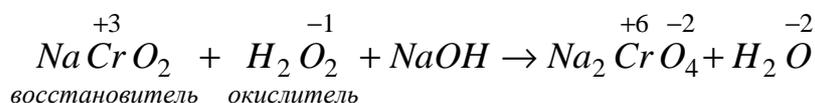
Рассмотренный прием характерен для реакций, протекающих в нейтральной среде.

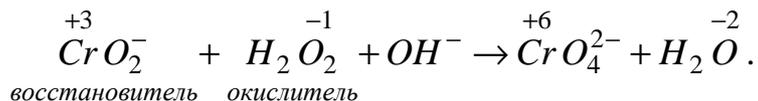
**Пример 9.4.** На основании схемы



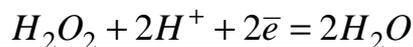
составить уравнение реакции.

**Решение.** Выполняем все действия, как в примерах 9.2 и 9.3

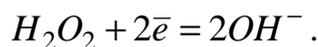




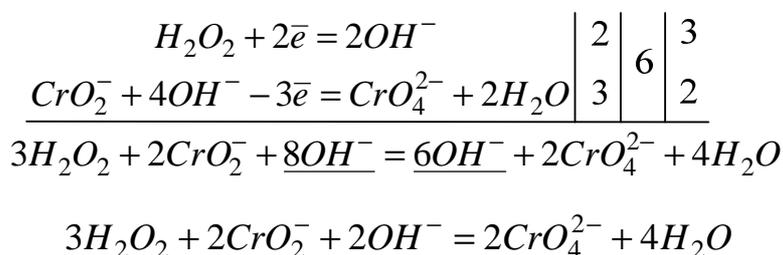
Перед составлением уравнения полуреакции восстановления  $H_2O_2$  необходимо учитывать два возможных варианта ее записи



и



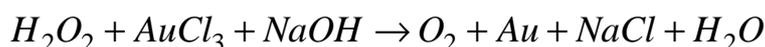
Поскольку в данном случае реакция протекает в щелочной среде, выбираем вторую полуреакцию. Следовательно, уравнение в ионно-молекулярной форме получаем на основании следующих полуреакций:



или в молекулярной форме –

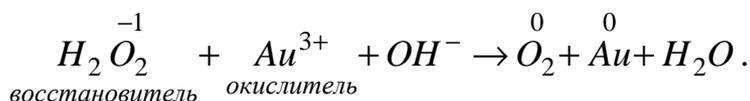
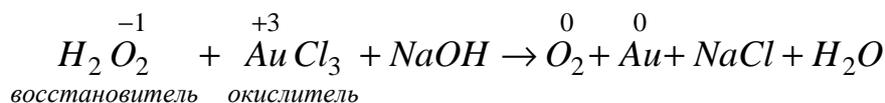


### Пример 9.5. На основании схемы

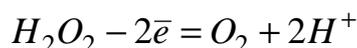


составить уравнение реакции.

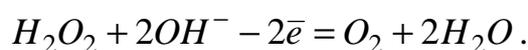
**Решение.** Выполняем все действия, как в примерах 9.2, 9.3 и 9.4



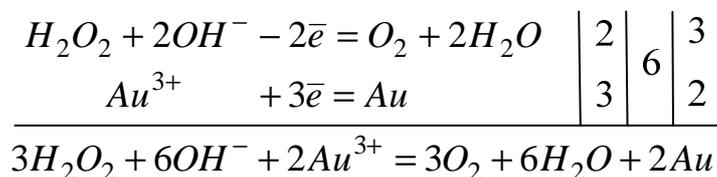
Перед составлением уравнений полуреакции окисления  $H_2O_2$  необходимо учитывать два варианта ее записи



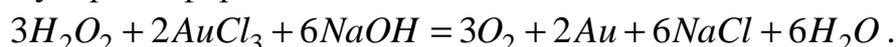
и



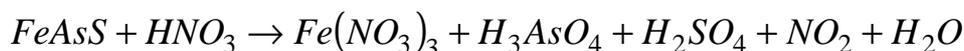
Для реакции, протекающей в щелочной среде, подходит вторая полуреакция, поэтому уравнение в ионно-молекулярной форме получаем на основании следующих полуреакций:



или в молекулярной форме



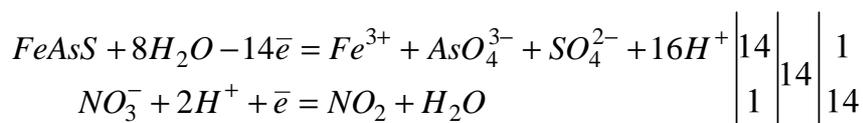
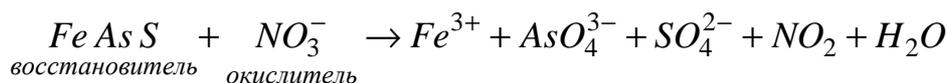
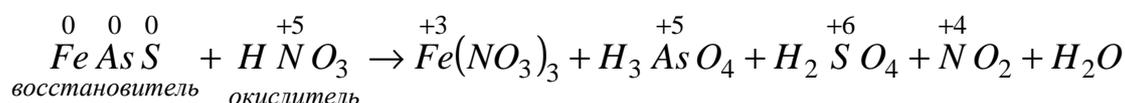
### Пример 9.6. На основании схемы



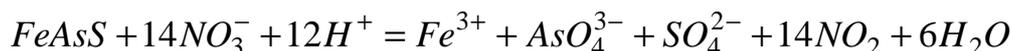
составить уравнение реакции.

**Решение.** Прежде чем приступить к выполнению задания, необходимо выяснить, как определять степень окисления элементов в веществе  $FeAsS$ . Так как каждый из элементов, входящих в его состав, может иметь несколько степеней окисления и нет информации для ее выбора, будем считать, что степень окисления каждого элемента равна нулю.

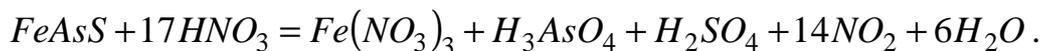
Выполним все действия, как в примерах 9.3 и 9.4



После сокращений

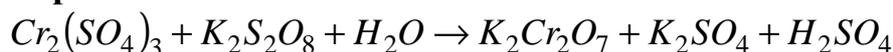


или в молекулярной форме



Как видно из молекулярного уравнения, из 17 молекул  $HNO_3$  14 участвуют в окислительно-восстановительном процессе и 3 – в процессе солеобразования.

**Пример 9.7.** На основании схемы



составить уравнение реакции.

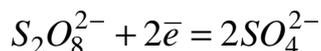
**Решение.** В данном примере проблема возникает при формальном определении степени окисления элементов в  $K_2\overset{+1}{S}_2\overset{x}{O}_6\overset{-2}{O}_2$ , например, для серы получаем

$$(+1) \cdot 2 + 2x + 8(-2) = 0 \quad x = +7.$$

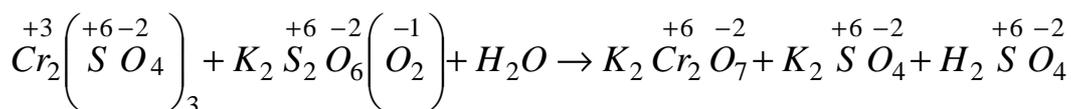
Такой степени окисления у серы не может быть, т.к. она находится в шестой группе и максимальная степень окисления у нее равна (+6). В этом случае необходимо поступить следующим образом:

1) правильно записать формулу соединения  $K_2\overset{+1}{S}_2\overset{x}{O}_6\overset{-2}{O}_2\overset{-1}{(O_2)}$  и тем самым показать, что у кислорода две степени окисления (-2) и (-1). Шесть атомов кислорода имеют степень окисления (-2) и два (-1). У серы степень окисления равна (+6). Отсюда следует, что элементом-окислителем является кислород в степени окисления (-1).

2) из схемы реакции видно, что хром окисляется (степень окисления повышается от +3 до +6), значит окислителем является соединение  $K_2S_2O_8$ , т.е. ион  $S_2O_8^{2-}$ , который трансформируется в ион  $SO_4^{2-}$ . Это позволяет записать уравнение полуреакции

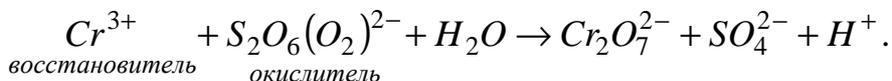


Следовательно, схему реакции нужно записать в следующем виде:



*восстановитель*

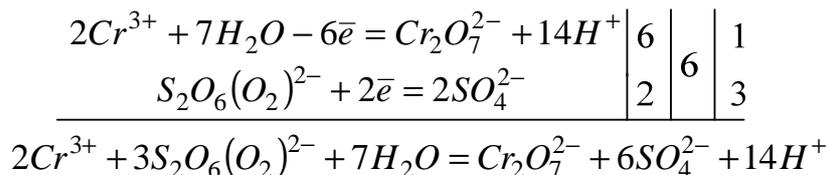
*окислитель*



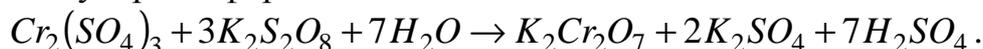
*восстановитель*

*окислитель*

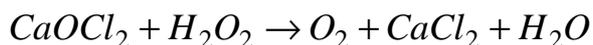
С помощью уравнений полуреакций составляем ионное уравнение реакции



или в молекулярной форме



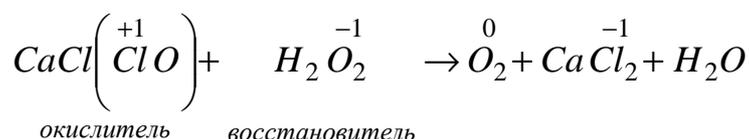
**Пример 9.8.** На основании схемы



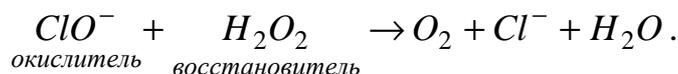
составить уравнение реакции.

**Решение.** В данном примере, как и в предыдущем, проблема может возникнуть при формальном определении степени окисления элементов в  $CaOCl_2$ . Если считать, что степень окисления у кислорода равна  $(-2)$ , а у хлора  $(-1)$ , то тогда у кальция она равна  $(+4)$ . Это невозможно. Следовательно, в данном случае степень окисления нельзя определить формально, а необходимо знать, что  $CaOCl_2$  – это смешанная соль: хлорид-гипохлорит кальция, поэтому хлор присутствует в двух степенях окисления  $(-1)$  и  $(+1)$ .

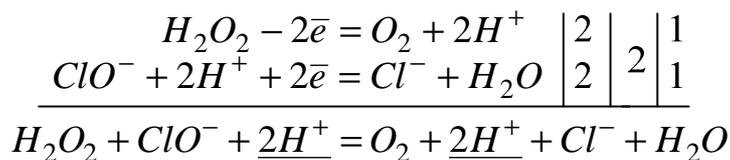
Из схемы реакции следует, что хлор изменил степень окисления от  $(+1)$  до  $(-1)$ , а кислород – от  $(-1)$  до  $(0)$ . Значит  $CaOCl_2$  – окислитель, а  $H_2O_2$  – восстановитель



или



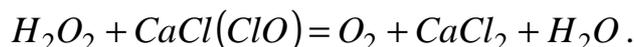
С помощью уравнений полуреакций составляем ионно-молекулярное уравнение реакции, но при этом в качестве первой полуреакции записываем процесс окисления  $H_2O_2$ , а освободившиеся при этом ионы  $H^+$  используем во второй полуреакции



или



Составляем молекулярное уравнение



Часто в схемах окислительно-восстановительных реакций указываются только окислитель, восстановитель и продукты их восстановления и окисления соответственно.

Электронно-ионный метод позволяет при составлении уравнений полуреакций выявить сопутствующие процессу окисления и восстановления вещества. Так, в примере 9.8 в схеме реакции могла быть не указана вода. Ее появление следует из ионно-молекулярного уравнения.

Таким образом, в отличие от метода электронного баланса в электронно-ионном методе применяются реально существующие частицы (ионы и молекулы), учитывается состояние среды (рН) и в результате получается больше информации для составления уравнения реакции.

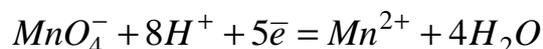
## 9.2. Расчеты по уравнениям окислительно-восстановительных реакций

В основе расчетов по уравнениям окислительно-восстановительных реакций лежит закон эквивалентов, согласно которому химическое количество вещества эквивалентов окислителя равно химическому количеству вещества восстановителя, т.е.

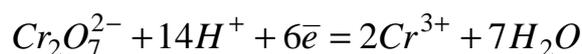
$$n\left(\frac{1}{z_{\text{окисл.}}} \text{ окислителя}\right) = n\left(\frac{1}{z_{\text{восст.}}} \text{ восстановителя}\right) \quad (9.1)$$

где  $z_{\text{окисл.}}$  и  $z_{\text{восст.}}$  – эквивалентные числа окислителя и восстановителя соответственно.

Значения эквивалентных чисел  $z_B$  в окислительно-восстановительных реакциях для окислителя и восстановителя определяют по числу электронов, которые принимает одна структурная (формульная) единица окислителя или отдает одна структурная (формульная) единица восстановителя. Например, для полуреакции



эквивалентное число аниона  $\text{MnO}_4^-$  и катиона  $\text{Mn}^{2+}$  равно пяти, а для полуреакции



где  $z(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 6$  и  $z(\text{Cr}^{3+}) = 6/2 = 3$ , т.к. шесть электронов приходится на два иона  $\text{Cr}^{3+}$ .

Уравнение (9.1) можно преобразовать для расчетов, выразив  $n\left(\frac{1}{z_B}\right)$  через  $\frac{m_B}{M\left(\frac{1}{z_B}B\right)}$  или  $C\left(\frac{1}{z}B\right) \cdot V_p$ . В результате получаем

$$\frac{m(\text{окислителя})}{M\left(\frac{1}{z_{\text{окисл.}}}\text{окислителя}\right)} = \frac{m(\text{восстановителя})}{M\left(\frac{1}{z_{\text{восст.}}}\text{восстановителя}\right)} \quad (9.2)$$

или

$$C\left(\frac{1}{z_{\text{окисл.}}}\text{окисл.}\right) \cdot V_{p(\text{окисл.})} = C\left(\frac{1}{z_{\text{восст.}}}\text{восст.}\right) \cdot V_{p(\text{восст.})} \quad (9.3)$$

где  $m$  – масса вещества;  $M\left(\frac{1}{z}B\right)$  – молярная масса эквивалентов вещества  $B$ ;  $C\left(\frac{1}{z}B\right)$  – нормальность раствора;  $V_p$  – объем раствора.

Учитывая, что  $M\left(\frac{1}{z}B\right) = \frac{M_B}{z_B}$ , формулу (9.2) можно представить в виде

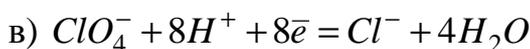
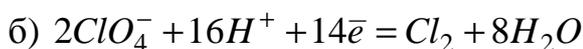
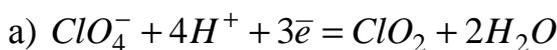
$$\frac{m(\text{окисл.}) \cdot z(\text{окисл.})}{M(\text{окисл.})} = \frac{m(\text{восст.}) \cdot z(\text{восст.})}{M(\text{восст.})} \quad (9.4)$$

Рассмотрим некоторые примеры расчетов.

**Пример 9.9.** Определите эквивалентное число, фактор эквивалентности и молярную массу эквивалентов перхлората калия, если он восстанавливается: а) до диоксида хлора; б) свободного хлора; в) до хлорид-иона.

**Решение.** Перхлорат калия  $KClO_4$  является сильным электролитом и в растворе диссоциирует на ионы:  $KClO_4 = K^+ + ClO_4^-$ .

По условию задачи перхлорат-ион  $ClO_4^-$  может восстанавливаться до  $ClO_2$ ,  $Cl_2$  или  $Cl^-$ . Этим процессам соответствуют полуреакции



Из полуреакций следует, что эквивалентное число принимает следующие значения:

$$\text{а) } z(\text{ClO}_4^-) = 3; \quad \text{б) } z(\text{ClO}_4^-) = 7; \quad \text{в) } z(\text{ClO}_4^-) = 8.$$

Фактор эквивалентности  $f_B = \frac{1}{z_B}$  равен

$$\text{а) } f(\text{ClO}_4^-) = \frac{1}{3}; \quad \text{б) } f(\text{ClO}_4^-) = \frac{1}{7}; \quad \text{в) } f(\text{ClO}_4^-) = \frac{1}{8}.$$

Рассчитаем молярные массы эквивалентов  $\text{KClO}_4$  для каждого случая

$$\text{а) } M\left(\frac{1}{3} \text{KClO}_3\right) = \frac{M(\text{KClO}_3)}{3} = \frac{122,5}{3} = 40,8 \text{ г/моль};$$

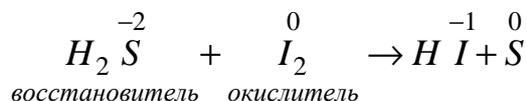
$$\text{б) } M\left(\frac{1}{7} \text{KClO}_3\right) = \frac{122,5}{7} = 17,5 \text{ г/моль};$$

$$\text{в) } M\left(\frac{1}{8} \text{KClO}_3\right) = \frac{122,5}{8} = 15,3 \text{ г/моль}.$$

**Ответ:** а) 3; 1/3; 40,8 г/моль; б) 7; 1/7; 17,5 г/моль;  
в) 8; 1/8; 15,3 г/моль.

**Пример 9.10.** Какую массу  $\text{H}_2\text{S}$  можно окислить до свободной серы одним граммом иода?

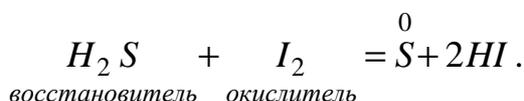
**Решение.** Из электронного строения атома иода следует, что он может присоединить только один электрон, приобретая электронную конфигурацию благородного газа ксенона. При этом он превращается в ион  $\text{I}^-$ . Следовательно, схема реакции между  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{I}_2$  будет выглядеть следующим образом



Составим уравнение реакции методом электронного баланса

$$\begin{array}{r|l|l} \overset{-2}{\text{S}} - 2\bar{e} = \overset{0}{\text{S}} & 2 & 1 \\ \overset{0}{\text{I}_2} + 2\bar{e} = 2\overset{-1}{\text{I}} & 2 & 1 \\ \hline \overset{-2}{\text{S}} + \overset{0}{\text{I}_2} = \overset{0}{\text{S}} + 2\overset{-1}{\text{I}} & & \end{array}$$

ИЛИ



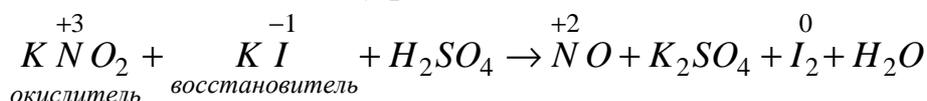
Для расчета массы  $H_2S$  воспользуемся формулой (9.4), учитывая, что  $z(H_2S) = 2$  и  $z(I_2) = 2$

$$m(H_2S) = \frac{m(I_2) \cdot z(I_2) \cdot M(H_2S)}{z(H_2S) \cdot M(I_2)} = \frac{1,00 \cdot 2 \cdot 34,0}{2 \cdot 254} = 0,134 \text{ г.}$$

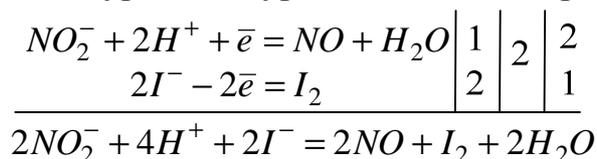
**Ответ:** 0,134 г.

**Пример 9.11.** Рассчитать массу иода и измеренный при нормальных условиях объем оксида азота (II), образовавшихся при добавлении 30,0 см<sup>3</sup> 0,200 н раствора  $KNO_2$  к избытку подкисленного серной кислотой раствора  $KI$ .

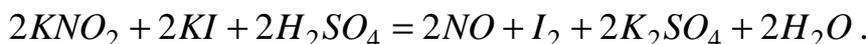
**Решение.** Составим схему реакции



и с помощью метода полуреакций уравнение данной реакции



или



Запишем выражение закона эквивалентов для рассматриваемой реакции

$$n \left( \frac{1}{z_{KNO_2}} KNO_2 \right) = n \left( \frac{1}{z_{KI}} KI \right) = n \left( \frac{1}{z_{NO}} NO \right) = n \left( \frac{1}{z_{I_2}} I_2 \right).$$

Комбинируя уравнения (9.2) и (9.3), а также учитывая, что для газообразного  $NO$  справедливо равенство  $n \left( \frac{1}{z_{NO}} NO \right) = \frac{V_n}{z_{NO}} = \frac{22,4}{z_{NO}}$ , получаем соотношение

$$C \left( \frac{1}{z_{KNO_2}} KNO_2 \right) \cdot V_p(KNO_2) = \frac{m(I_2) \cdot z(I_2)}{M(I_2)} = \frac{V(NO) \cdot z(NO)}{22,4}.$$

Как следует из полуреакций, эквивалентные числа  $z$  для веществ  $KNO_2$ ,  $KI$ ,  $NO$  и  $I_2$  равны соответственно 1; 1; 1; 2.

После подстановки численных значений известных величин получаем

$$0,200 \cdot 0,0300 = \frac{m(I_2) \cdot 2}{254} = \frac{V(NO) \cdot 1}{22,4}$$

Следовательно,

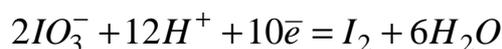
$$m(I_2) = \frac{0,200 \cdot 0,0300 \cdot 254}{2} = 0,762 \text{ г};$$

$$V(NO) = \frac{0,200 \cdot 0,0300 \cdot 22,4}{1} = 0,134 \text{ дм}^3.$$

**Ответ:**  $m(I_2) = 0,762 \text{ г}; V(NO) = 0,134 \text{ дм}^3$ .

**Пример 9.12.** Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов (нормальность) 10,0 %-ного (по массе) раствора  $KIO_3$  ( $\rho = 1,052 \text{ г/см}^3$ ), если он восстанавливается до свободного иода.

**Решение.** Составим полуреакцию, соответствующую процессу восстановления  $KIO_3$  до свободного иода



Из полуреакции следует, что  $z(IO_3^-) = z(KIO_3) = 5$ .

Выведем формулу, связывающую массовую долю вещества и его молярную концентрацию эквивалентов в растворе, используя следующие соотношения:

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_p}; \quad \rho = \frac{m_p}{V_p}; \quad C\left(\frac{1}{z_B} B\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z_B}\right)}{V_p};$$

$$n\left(\frac{1}{z_B} B\right) = \frac{m_B}{M\left(\frac{1}{z_B} B\right)} = \frac{z_B \cdot m_B}{M(B)}$$

Отсюда следует, что

$$C\left(\frac{1}{z_B} B\right) = \omega_B \frac{\rho \cdot z_B}{M(B)}$$

или для раствора  $KIO_3$

$$C\left(\frac{1}{5} KIO_3\right) = \omega(KNO_3) \frac{\rho \cdot z(KIO_3)}{M(KIO_3)} = 0,100 \cdot \frac{1052 \cdot 5}{214} = 2,46 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}.$$

**Ответ:** 2,46 н.

### 9.3. Расчет электродных потенциалов и напряжения (э.д.с.) гальванических элементов

Зависимость электродного потенциала от концентрации окисленной и восстановительной форм и температуры выражается уравнением Нернста

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,30RT}{zF} \lg \frac{a_{\text{окисл.}}^x}{a_{\text{восст.}}^y}, \quad (9.5)$$

где  $\varphi^0$  – стандартный электродный потенциал процесса, измеренный в стандартных условиях ( $a = 1,00$  моль/дм<sup>3</sup>,  $p = 101,3$  кПа,  $T = 298$  К);  $R$  – молярная газовая постоянная;  $F$  – число Фарадея;  $z$  – число передаваемых электронов;  $T$  – температура;  $a_{\text{окисл.}}$  и  $a_{\text{восст.}}$  – активности окисленной и восстановленной форм реагентов,  $x$  и  $y$  – коэффициенты в уравнении реакции.

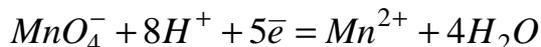
При 298 К уравнение (9.5) после подстановки значений постоянных величин  $R$  и  $F$  можно записать в следующем виде:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0590}{z} \lg \frac{a_{\text{окисл.}}^x}{a_{\text{восст.}}^y}, \quad (9.6)$$

или, заменив активности на равновесные концентрации

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0590}{z} \lg \frac{[\text{окисл.}]^x}{[\text{восст.}]^y}. \quad (9.7)$$

Формулы (9.5), (9.6), (9.7) имеют наиболее общий характер и включают только активности (концентрации) окисленной и восстановленной форм. Однако под знаком логарифма могут быть более сложные выражения, определяемые видом полуреакции. Например, для полуреакции



формула будет иметь следующий вид:

$$\varphi_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = \varphi_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,0590}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]},$$

где  $[\text{H}_2\text{O}]$  – величина постоянная, и поэтому не входит в выражение под знаком логарифма.

Напряжение (э.д.с.) гальванического элемента  $\varepsilon$  равно разности электродных потенциалов правого ( $\varphi_n$ ) и левого ( $\varphi_l$ ) электродов  $\varepsilon = \varphi_n - \varphi_l$ , если электрический ток (движение электронов) во внешней цепи протекает от левого электрода (отрицательного) к правому (положительному).

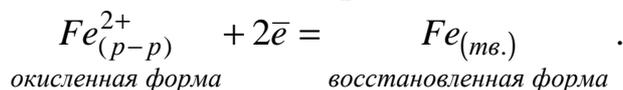
Рассмотрим некоторые примеры расчета электродных потенциалов и напряжения (э.д.с.) гальванического элемента.

**Пример 9.13.** Рассчитать электродный потенциал железного электрода, находящегося в контакте с  $1,00 \cdot 10^{-2}$  М раствором  $FeSO_4$ .

**Решение.** Сульфат железа (II) относится к сильным электролитам и полностью диссоциирует в растворе

	$FeSO_4 \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-}$		
$C^0$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,0100	–	–
[ ], моль/дм <sup>3</sup>	–	0,0100	0,0100

Так как раствор является достаточно разбавленным, то вместо активности можно использовать равновесную концентрацию ионов  $Fe^{2+}$  при расчете электродного потенциала для процесса



Кроме того, восстановленной формой является твердый металл, и значит  $[Fe_{(мс.)}] = const$ .

Учитывая это, можно записать уравнение Нернста в следующем виде:

$$\varphi_{Fe^{2+}/Fe} = \varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{0,0590}{2} \lg [Fe^{2+}].$$

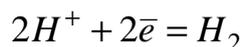
Значение  $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,440$  В берем из справочных таблиц, и тогда

$$\varphi_{Fe^{2+}/Fe} = -0,440 + \frac{0,0590}{2} \lg 1,00 \cdot 10^{-2} = -0,499 \text{ В.}$$

**Ответ:**  $\varphi_{Fe^{2+}/Fe} = -0,499$  В.

**Пример 9.14.** Рассчитать потенциал водородного электрода, погруженного в чистую воду; в раствор с рН = 4; в раствор с рН = 11.

**Решение.** Потенциалопределяющим в водородном электроде является процесс



При использовании уравнения (9.5) для расчета потенциала газового электрода (при небольших давлениях) активность газа приравнивается к его парциальному давлению, и тогда при  $T = 298$  К

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2}^0 + \frac{0,0590}{2} \lg \frac{a_{H^+}^2}{\bar{P}_{H_2}}.$$

При  $\bar{p}_{H_2} = 1,00$  атм (101,3 кПа) и  $T = 298$  К потенциал водородного электрода определяется выражением

$$\varphi_{2H^+/H_2} = 0,05901 \lg a_{H^+} = -0,0590 \text{pH},$$

т.к.  $\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0$ .

Тогда в зависимости от pH он будет принимать следующие значения:

pH	7	4	11
$\varphi_{2H^+/H_2}$ , В	-0,413	-0,236	-0,649

**Ответ:** -0,413 В; -0,236 В; -0,649 В.

**Пример 9.15.** Рассчитать электродный потенциал серебряного электрода в насыщенном растворе  $AgI$  ( $ПП = 1,10 \cdot 10^{-16}$ ), содержащем, кроме того, 0,100 моль/дм<sup>3</sup> иодида калия.

**Решение.** Уравнение Нернста (9.5) для серебряного электрода при 298 К имеет вид

$$\varphi_{Ag^+/Ag} = \varphi_{Ag^+/Ag}^0 + 0,05901 \lg a_{Ag^+}.$$

Подставив табличное значение  $\varphi_{Ag^+/Ag}^0$ , равное 0,799 В, получаем

$$\varphi_{Ag^+/Ag} = 0,799 + 0,05901 \lg a_{Ag^+}$$

Выразим активность ионов  $Ag^+$  через произведение растворимости  $AgI$

$$a_{Ag^+} = \frac{ПП(AgI)}{a_{I^-}}$$

и подставим в уравнение Нернста

$$\begin{aligned} \varphi_{Ag^+/Ag} &= 0,799 + 0,05901 \lg \left( \frac{ПП(AgI)}{a_{I^-}} \right) = \\ &= 0,799 + 0,05901 \lg(1,10 \cdot 10^{-16}) - 0,05901 \lg a_{I^-} = \\ &= -0,143 - \lg a_{I^-} = -(0,143 + \lg a_{I^-}) \end{aligned}$$

Для определения  $a_{I^-}$  необходимо знать концентрацию ионов  $I^-$  и коэффициент активности  $\gamma_{I^-}$ . Так как содержащийся в растворе  $KI$  является сильным электролитом, то  $[I^-] \approx C_{KI} = 0,100$  моль/дм<sup>3</sup> и ионная сила раствора равна 0,100.

Поэтому

$$\lg y_- = \frac{-0,5(-1)^2 \sqrt{0,100}}{1 + \sqrt{0,100}} = -0,120,$$

$$y_- = 0,758 \quad \text{и} \quad a_{I^-} = 0,758 \cdot 0,100 = 0,0758 \text{ моль/дм}^3.$$

Следовательно, электродный потенциал серебряного электрода равен

$$\varphi_{Ag^+/Ag} = -(0,14 + \lg 0,0758) = 0,980 \text{ В}$$

**Ответ:**  $\varphi_{Ag^+/Ag} = 0,980 \text{ В}$ .

**Пример 9.16.** Гальванический элемент включает цинковый электрод, погруженный в 0,150 М раствор  $ZnSO_4$ , и никелевый, погруженный в 0,250 М раствор  $NiSO_4$ . Написать уравнения электродных процессов, составить схему элемента и рассчитать напряжение (э.д.с.) при 298 К (без учета ионной силы).

**Решение.** Так как цинк в ряду напряжений находится левее никеля ( $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763 \text{ В}$ ,  $\varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,253 \text{ В}$ ), то на цинковом электроде будет протекать процесс окисления и он будет выполнять роль анода, а на никелевом – процесс восстановления и он будет катодом

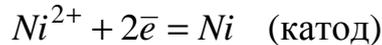
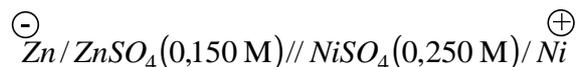


Схема рассматриваемого гальванического элемента имеет следующий вид (слева – анод, справа – катод):



Для расчета напряжения (э.д.с.) элемента необходимо вычислить электродные потенциалы по уравнению Нернста (9.7) при 298 К, учитывая, что  $[Me^{2+}] = C_{соли}$

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0,0590}{2} \lg [Zn^{2+}] =$$

$$= -0,763 + \frac{0,0590}{2} \lg 0,150 = -0,739 \text{ В},$$

$$\varphi_{Ni^{2+}/Ni} = \varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0 + \frac{0,0590}{2} \lg [Ni^{2+}] =$$

$$= -0,253 + \frac{0,0590}{2} \lg 0,250 = -0,235 \text{ В}$$

Находим напряжение (э.д.с.) элемента по формуле  $\varepsilon = \varphi_{\text{прав.}} - \varphi_{\text{лев.}}$ .

$$\varepsilon = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,235 - (-0,739) = 0,504 \text{ В}$$

**Ответ:**  $\varepsilon = 0,504 \text{ В}$ .

**Пример 9.17.** Составить схему элемента, состоящего только из медных электродов, один из которых погружен в  $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ , а другой в  $0,100 \text{ М}$  растворы  $\text{CuSO}_4$ . Рассчитать напряжение (э.д.с.) для этого элемента (без учета ионной силы).

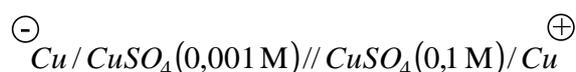
**Решение.** Так как в рассматриваемом гальваническом концентрационном элементе в окислительно-восстановительных процессах участвуют только ионы  $\text{Cu}^{2+}$  (в одном случае они восстанавливаются до меди, а во втором – образуются в результате окисления меди), то для выяснения вида процесса, протекающего на каждом из электродов, необходимо рассчитать значения электродных потенциалов при  $298 \text{ К}$  с учетом, что  $[\text{Cu}^{2+}] = C_{\text{соли}}$  в каждом случае и  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,339 \text{ В}$

$$\begin{aligned} \varphi'_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,0590}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] = \\ &= 0,339 + \frac{0,0590}{2} \lg 1,00 \cdot 10^{-3} = 0,251 \text{ В} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi''_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,0590}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] = \\ &= 0,339 + \frac{0,0590}{2} \lg 0,100 = 0,310 \text{ В} \end{aligned}$$

Учитывая, что  $\varphi''_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > \varphi'_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ , на электроде, погруженном в  $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  раствор  $\text{CuSO}_4$ , будет протекать процесс окисления, т.е.  $\text{Cu} - 2\bar{e} = \text{Cu}^{2+}$ , а на электроде, погруженном в  $0,100 \text{ М}$  раствор  $\text{CuSO}_4$  – процесс восстановления:  $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$ .

Следовательно, первый будет анодом, а второй – катодом, и схема гальванического элемента имеет следующий вид:



Напряжение (э.д.с.) данного элемента равно

$$\varepsilon = \varphi_{\text{прав.}} - \varphi_{\text{лев.}} = \varphi''_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi'_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,310 - 0,251 = 0,059 \text{ В}.$$

**Ответ:**  $\varepsilon = 0,059 \text{ В}$ .

#### 9.4. Определение направления протекания окислительно-восстановительных реакций

Как и при любых других самопроизвольно идущих процессах, окислительно-восстановительные реакции сопровождаются уменьшением энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ).

Изменение энергии Гиббса в электрохимических системах связано с разностью окислительно-восстановительных (электродных) потенциалов соотношением

$$\Delta_r G_T = -zF(\varphi_2 - \varphi_1) = -zF(\Delta\varphi) \quad (9.8)$$

или в стандартных условиях

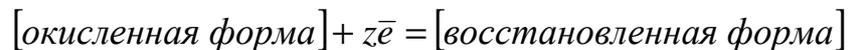
$$\Delta_r G_{298}^0 = -zF(\varphi_2^0 - \varphi_1^0) = -zF(\Delta\varphi^0), \quad (9.9)$$

где  $z$  – число передаваемых электронов;  $F$  – число Фарадея;  $\varphi$  – электродный потенциал;  $\varphi^0$  – стандартный электродный потенциал.

Из уравнений (9.8) и (9.9) следует, что неравенства  $\Delta_r G_T < 0$  или  $\Delta_r G_{298}^0 < 0$  возможны только в случае, когда разность потенциалов больше нуля.

*Следовательно, окислительно-восстановительная реакция может протекать в выбранном направлении, если разность потенциалов имеет положительное значение.*

При вычислении разности потенциалов необходимо руководствоваться следующим правилом: вещество (частица) с бóльшим потенциалом выступает в роли окислителя, а с меньшим – в роли восстановителя, и тогда разность потенциалов равна:  $\Delta\varphi = (\varphi_{\text{окислителя}} - \varphi_{\text{восстановителя}})$  или в стандартных условиях  $\Delta\varphi^0 = (\varphi_{\text{окислителя}}^0 - \varphi_{\text{восстановителя}}^0)$ . При этом все полуреакции должны быть записаны в следующей последовательности:



Для определения глубины протекания окислительно-восстановительной реакции необходимо рассчитать константу равновесия, которая связана с окислительно-восстановительными потенциалами формулой

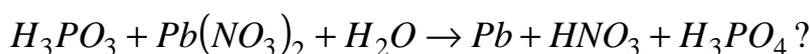
$$K = 10^{\frac{(\varphi_2^0 - \varphi_1^0)z}{0,0590}}, \quad (9.10)$$

где  $K$  – константа равновесия;  $\varphi_2^0$  и  $\varphi_1^0$  – стандартные потенциалы окислителя и восстановителя;  $z$  – число передаваемых электронов.

Если  $\varphi_2^0 > \varphi_1^0$ , то  $K > 1$ , следовательно, в условиях равновесия произведение концентраций образовавшихся продуктов больше произведения концентраций не прореагировавших веществ. Это значит, что реакция протекает слева направо и, если  $(\varphi_2^0 - \varphi_1^0)$  достаточно велика, то она пойдет практически до конца. В противном случае, когда  $(\varphi_2^0 - \varphi_1^0) < 0$ , константа равновесия будет очень малой величиной. Равновесие сильно смещено влево, т.е. реакция протекает в противоположном направлении (справа налево). Если  $(\varphi_2^0 - \varphi_1^0) \rightarrow 0$ , то  $K \rightarrow 1$ , а значит реакция не может дойти до конца без создания определенных условий. Следует отметить, что полученная информация о величине  $K$  не дает возможности судить о скорости установления равновесия. Для этого необходимо учитывать такие факторы, как влияние температуры, концентрации, катализатора и др. на скорость реакции.

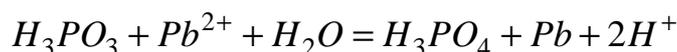
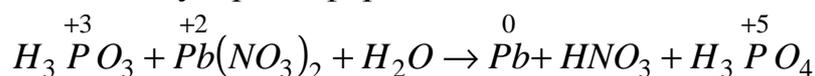
Рассмотрим некоторые примеры решения задач.

**Пример 9.18.** Может ли протекать самопроизвольно в стандартных условиях реакция, представленная схемой

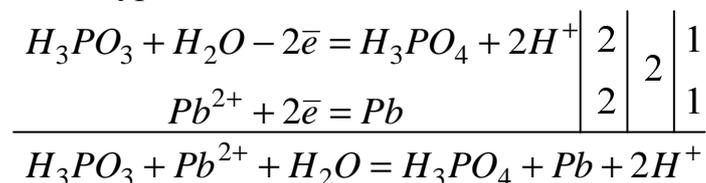


Чему равна константа равновесия этой реакции?

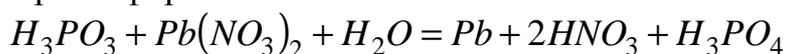
**Решение.** Определим степени окисления элементов и запишем схему реакции в ионно-молекулярной форме



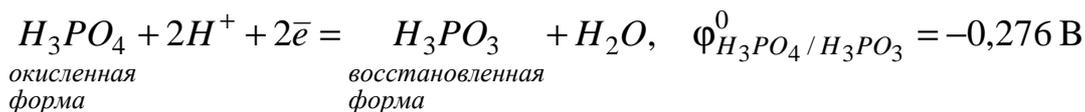
Поскольку реакция протекает в растворе, для составления уравнения используем метод полуреакций



или в молекулярной форме



Необходимые значения стандартных электродных потенциалов для полуреакций берем из справочных таблиц:



Так как  $\varphi_{Pb^{2+}/Pb}^0 > \varphi_{H_3PO_4/H_3PO_3}^0$ , то в данной реакции роль окислителя выполняет  $Pb(NO_3)_2$ , а роль восстановителя –  $H_3PO_3$ . Разность потенциалов равна

$$\Delta\varphi^0 = \varphi_{окисл}^0 - \varphi_{восст}^0 = -0,126 - (-0,276) = 0,150 \text{ В} > 0.$$

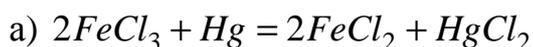
Разность потенциалов положительная, значит реакция протекает слева направо. Определим константу равновесия по формуле (9.10)

$$K = 10^{\frac{(\varphi_{Pb^{2+}/Pb}^0 - \varphi_{H_3PO_4/H_3PO_3}^0) \cdot 2}{0,0590}} = 10^{\frac{0,150 \cdot 2}{0,0590}} = 10^{5,08} = 120226.$$

Значение константы равновесия свидетельствует о том, что произведение концентраций продуктов реакции в 120226 раз больше произведения концентраций исходных реагентов. Следовательно, равновесие сильно смещено вправо.

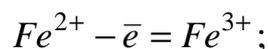
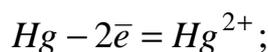
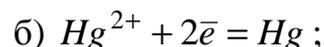
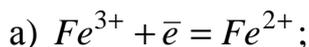
**Ответ:** может;  $K = 10^{5,08}$ .

**Пример 9.19.** Какая из приведенных реакций



будет протекать в стандартных условиях? Что изменится, если концентрации будут равны  $[Hg^{2+}] = 1,00 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[Fe^{3+}] = 1,00 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[Fe^{2+}] = 1,00 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>?

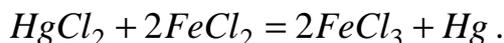
**Решение.** Запишем полуреакции процессов восстановления и окисления для двух реакций:



Стандартные электродные потенциалы для полуреакций имеют следующие значения:

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В}; \quad \varphi_{Hg^{2+}/Hg}^0 = 0,850 \text{ В}.$$

В стандартных условиях  $\varphi_{Hg^{2+}/Hg}^0 > \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$ , поэтому окислителем в этих условиях выступает  $HgCl_2$ , а восстановителем –  $FeCl_2$ . Следовательно, самопроизвольно будет протекать реакция



Для выяснения направления протекания реакций при указанных в условии задачи концентрациях ионов необходимо рассчитать по уравнению Нернста значения электродных потенциалов при этих концентрациях и температуре 298 К

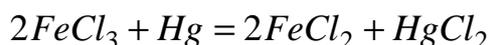
$$\begin{aligned}\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} &= \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,0590}{z} \lg \left[ \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] = \\ &= 0,771 + \frac{0,0590}{1} \lg \frac{1,00 \cdot 10^{-2}}{1,00 \cdot 10^{-3}} = 0,830 \text{ В} \\ \varphi_{Hg^{2+}/Hg} &= \varphi_{Hg^{2+}/Hg}^0 + \frac{0,0590}{z} \lg [Hg^{2+}] = \\ &= 0,850 + \frac{0,0590}{2} \lg 1,00 \cdot 10^{-2} = 0,791 \text{ В}\end{aligned}$$

Разность электродных потенциалов для каждой из реакций равна

$$a) \Delta\varphi_{(a)} = \varphi_{окисл.} - \varphi_{восст.} = \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \varphi_{Hg^{2+}/Hg} = 0,830 - 0,791 = 0,039 \text{ В}$$

$$б) \Delta\varphi_{(б)} = \varphi_{окисл.} - \varphi_{восст.} = \varphi_{Hg^{2+}/Hg} - \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,791 - 0,830 = -0,039 \text{ В}$$

Поскольку  $\Delta\varphi_{(a)} > 0$ , самопроизвольно будет протекать реакция



Константы равновесия в стандартных условиях для реакций равны

$$a) K_{(a)} = 10^{\frac{(\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - \varphi_{Hg^{2+}/Hg}^0) \cdot 2}{0,0590}} = 10^{\frac{(0,771 - 0,850) \cdot 2}{0,0590}} = 2,10 \cdot 10^{-3}$$

$$б) K_{(б)} = 10^{\frac{(\varphi_{Hg^{2+}/Hg}^0 - \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0) \cdot 2}{0,0590}} = 10^{\frac{(0,850 - 0,771) \cdot 2}{0,0590}} = 476$$

Сравнение констант  $K_{(a)}$  и  $K_{(б)}$  показывает, что равновесие в системе

$$HgCl_2 + 2FeCl_2 \leftrightarrow 2FeCl_3 + Hg, \quad K_{(б)} = \frac{1}{K_{(a)}} = \frac{1}{2,10 \cdot 10^{-3}} = 476$$

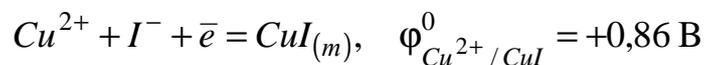
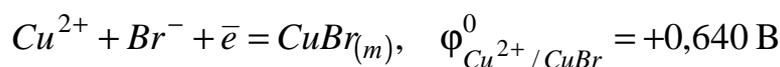
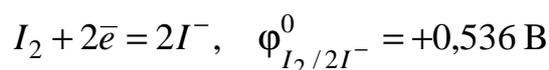
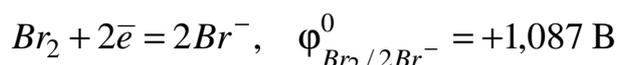
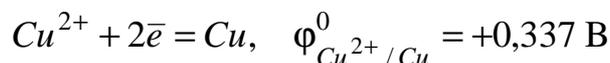
в стандартных условиях смещено вправо ( $K_{(б)} \gg K_{(а)}$ ). В соответствии с принципом Ле Шателье равновесие можно сместить влево, если понизить концентрацию ионов  $Fe^{2+}$  или (и) ионов  $Hg^{2+}$ , или повысить концентрацию ионов  $Fe^{3+}$ . В этом случае будет протекать обратная реакция, т.е. реакция (а), что и происходит при указанных в условии задачи концентрациях ионов.

**Ответ:** в стандартных условиях протекает реакция (б), а при указанных концентрациях – реакция (а).  $K_{(а)} = 2,10 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{(б)} = 476$ .

**Пример 9.20.** Можно ли приготовить раствор, содержащий одновременно в стандартных условиях ионы  $Cu^{2+}$ ,  $Br^-$  и  $I^-$ ? Дайте аргументированный ответ.

**Решение.** Совместное присутствие в водном растворе ионов возможно в том случае, если они не взаимодействуют между собой с образованием слабодиссоциирующих, труднорастворимых, газообразных или комплексных соединений, а также если они не вступают в реакции окисления – восстановления.

Проверим возможность окислительно-восстановительного взаимодействия между ионами  $Cu^{2+}$ ,  $Br^-$  и  $I^-$ . Для этого сравним электродные потенциалы, взятые из справочных таблиц для процессов



Из сравнения стандартных электродных потенциалов следует, что в стандартных условиях:

1. Ионы  $Cu^{2+}$  не могут окислить ионы  $Br^-$  и  $I^-$  до свободного брома  $Br_2$  и иода  $I_2$ , восстановившись до металлической меди, т.к. разность потенциалов в этом случае отрицательная

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \varphi_{Br_2/2Br^-}^0 = 0,337 - 1,087 = -0,750 \text{ В}$$

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \varphi_{I_2/2I^-}^0 = 0,337 - 0,536 = -0,199 \text{ В}.$$

2. Ионы  $Cu^{2+}$  могут окислить ионы  $I^-$  до свободного иода с образованием труднорастворимого  $CuI$ , т.к. в этом случае разность потенциалов положительная

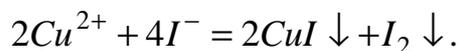
$$\varphi_{Cu^{2+}/CuI}^0 - \varphi_{I_2/2I^-}^0 = 0,86 - 0,536 = 0,32 \text{ В.}$$

3. Ионы  $Cu^{2+}$  не могут окислить ионы  $Br^-$  до свободного брома с образованием труднорастворимого  $CuBr$ , т.к. разность потенциалов

$$\varphi_{Cu^{2+}/CuBr}^0 - \varphi_{Br_2/2Br^-}^0 = 0,640 - 1,087 = -0,447 \text{ В}$$

отрицательная.

Следовательно, в водном растворе в стандартных условиях одновременно могут присутствовать ионы  $Cu^{2+}$  и  $Br^-$ , а появление в этом растворе ионов  $I^-$  приведет к реакции



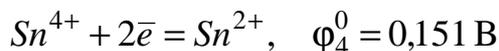
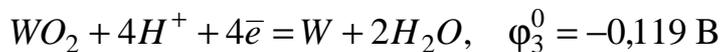
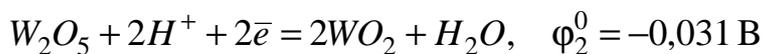
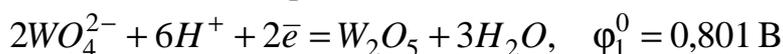
Константа равновесия для этой реакции равна

$$K = 10^{\frac{0,324 \cdot 2}{0,0590}} = 10^{10,98} \approx 10^{11}.$$

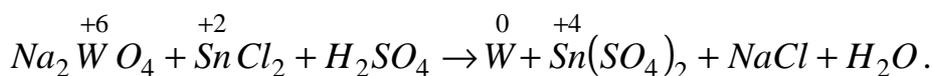
Столь большое значение константы равновесия свидетельствует о том, что оно сильно смещено в сторону продуктов и реакция идет практически до конца.

**Ответ:** нельзя.

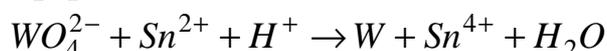
**Пример 9.21.** Определите, может ли в кислой среде  $SnCl_2$  восстановить  $Na_2WO_4$  до металлического вольфрама, если известны стандартные электродные потенциалы для процессов



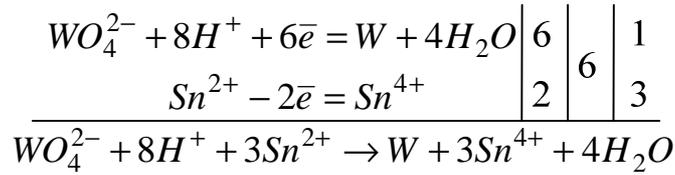
**Решение.** О возможности восстановления  $Na_2WO_4$  в кислой среде хлоридом олова (II) можно судить определив разность электродных потенциалов ( $\varphi_{окисл}^0 - \varphi_{восст}^0$ ) для реакции, представленной схемой



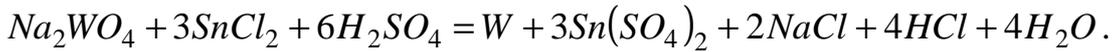
Или в ионной форме



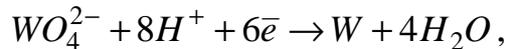
На основании полуреакции составим уравнение реакции между  $Na_2WO_4$  и  $SnCl_2$  в ионной и молекулярной формах



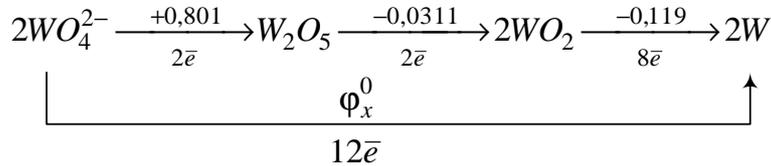
или



Так как в условии задачи отсутствует необходимый для расчета стандартный электродный потенциал для полуреакции



воспользуемся для его нахождения построением диаграммы Латимера



Из схемы следует

$$12\varphi_x^0 = 2 \cdot (0,801) + 2 \cdot (-0,031) + 8 \cdot (-0,119) \text{ или } \varphi_x^0 = 0,588 \text{ В.}$$

Определяем разность потенциалов для рассматриваемой реакции

$$\varphi_{окисл.}^0 - \varphi_{восст.}^0 = \varphi_{WO_4^{2-}/W}^0 - \varphi_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 = 0,588 - 0,151 = 0,437 \text{ В.}$$

Положительное значение разности стандартных электродных потенциалов свидетельствует о возможности восстановления  $Na_2WO_4$  в кислой среде хлоридом олова (II).

**Ответ:** может.

### 9.5. Расчеты, связанные с процессами электролиза и коррозии металлов

Определение количества образующихся и расходуемых при электролизе веществ, времени электролиза, электрохимического эквивалента, а также массы металла, окисляемого при электрохимической коррозии, проводят с использованием формулы

$$m_B = \frac{M_B \cdot I \cdot \tau}{z_B \cdot F} = M_{\text{эк}}(B) \cdot I \cdot \tau, \quad (9.11)$$

где  $m_B$  – масса вещества  $B$ ;  $M_B$  – молярная масса вещества  $B$ ;  $z_B$  – эквивалентное число (количество электронов, передаваемых при образовании или

превращении в другую одну частицы вещества  $B$ );  $I$  – сила тока;  $\tau$  – время электролиза;  $F$  – число Фарадея;  $M_{\text{эx}}(B)$  – молярная масса электрохимического эквивалента вещества  $B$ , равная  $M_B / (z_B \cdot F)$ .

При расчетах по формуле (9.11) необходимо правильно выбрать единицы измерения, учитывая, что число Фарадея  $F = 96500$  Кл/моль или  $96500 \text{ А} \cdot \text{с}/\text{моль}$ , т.к.  $1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot 1 \text{ с}$ , например,

$$[\Gamma] = \frac{[\text{Г/МОЛЬ}][\text{А}][\text{С}]}{\left[ \frac{\text{А} \cdot \text{С}}{\text{МОЛЬ}} \right]} \quad \text{или} \quad [\text{КГ}] = \frac{[\text{КГ/МОЛЬ}][\text{А}][\text{С}]}{\left[ \frac{\text{А} \cdot \text{С}}{\text{МОЛЬ}} \right]}.$$

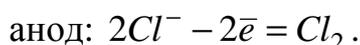
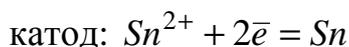
Эффективность процесса электролиза характеризуется величиной выхода по току (коэффициента полезного действия)

$$BT(\%) = \frac{m_{\text{практ.}} \cdot 100}{m_{\text{теор.}}} = \frac{m_{\text{практ.}} \cdot 100}{M_{\text{эx}}(B) \cdot I \cdot \tau} = \frac{m_{\text{практ.}} \cdot z_B \cdot F \cdot 100}{M_B(B) \cdot I \cdot \tau}, \quad (9.12)$$

где  $BT$  – выход по току;  $m_{\text{практ.}}$  – фактическая масса вещества, образованного или претерпевшего изменение в процессе электролиза;  $m_{\text{теор.}}$  – теоретическая масса вещества, рассчитанная по формуле (9.11).

**Пример 9.22.** При электролизе водного раствора  $\text{SnCl}_2$  на аноде выделилось  $8,96 \text{ дм}^3$  хлора (н.у.). Рассчитайте массу выделившегося на катоде металла.

**Решение.** При электролизе водного раствора  $\text{SnCl}_2$  на электродах протекают следующие процессы:



Так как при этом через катод и анод проходит одинаковое количество электричества, равное  $I \cdot \tau$ , то из формулы (9.11) следует равенство

$$\frac{m(\text{Sn}) \cdot z(\text{Sn})}{M(\text{Sn})} = \frac{m(\text{Cl}_2) \cdot z(\text{Cl}_2)}{M(\text{Cl}_2)}.$$

Учитывая, что при нормальных условиях

$$\frac{m(\text{Cl}_2)}{M(\text{Cl}_2)} = \frac{V(\text{Cl}_2)}{22,4},$$

получаем формулу для расчета массы выделившегося на катоде металла

$$\frac{m(\text{Sn}) \cdot z(\text{Sn})}{M(\text{Sn})} = \frac{V(\text{Cl}_2) \cdot z(\text{Cl}_2)}{22,4}$$

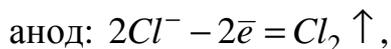
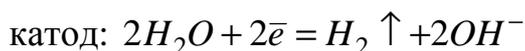
или

$$m(\text{Sn}) = \frac{M(\text{Sn}) \cdot V(\text{Cl}_2) \cdot z(\text{Cl}_2)}{z(\text{Sn}) \cdot 22,4} = \frac{118,7 \cdot 8,96 \cdot 2}{2 \cdot 22,4} = 47,48 \text{ г}$$

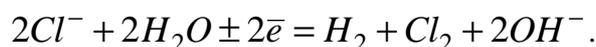
**Ответ:**  $m(\text{Sn}) = 47,48 \text{ г}$ .

**Пример 9.23.** При электролизе водного раствора хлорида натрия на угольных электродах был получен раствор с концентрацией  $\text{NaOH}$   $40,0 \text{ г/дм}^3$  при выходе по току  $73,6 \%$ . За это же время в присоединенном последовательно с электролизером в медном кулонометре выделилось  $20,2 \text{ г}$  меди. Определите объем полученного раствора  $\text{NaOH}$ .

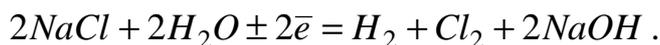
**Решение.** При электролизе водного раствора  $\text{NaCl}$  на угольных электродах протекают следующие процессы:



которым соответствует суммарное уравнение в ионной форме



В молекулярной форме суммарное уравнение электролиза имеет вид



Так как через последовательно соединенный электролизер и кулонометр прошло одинаковое количество электричества  $I \cdot \tau$ , то из формулы (9.11) следует, что

$$\frac{m(\text{NaOH}) \cdot z(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{m(\text{Cu}) \cdot z(\text{Cu})}{M(\text{Cu})}.$$

Отсюда

$$m(\text{NaOH}) = \frac{M(\text{NaOH}) \cdot m(\text{Cu}) \cdot z(\text{Cu})}{M(\text{Cu}) \cdot z(\text{NaOH})} = \frac{40,0 \cdot 20,2 \cdot 2}{64,0 \cdot 1} = 25,2 \text{ г}.$$

Полученное значение массы  $\text{NaOH}$  соответствует теоретически возможному, но поскольку выход по току составляет  $73,6 \%$ , то  $m_{\text{практ.}}(\text{NaOH}) = 25,2 \cdot 0,736 = 18,5 \text{ г}$ .

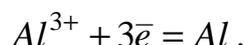
Зная массовую концентрацию  $NaOH$  в растворе, определяем объем раствора, используя формулу

$$\gamma_{(NaOH)} = \frac{m(NaOH)_{\text{практ.}}}{V_{\text{раств.}}} \quad \text{или} \quad V_{\text{раств.}} = \frac{m(NaOH)_{\text{практ.}}}{\gamma_{(NaOH)}} = \frac{18,5}{40,0} = 0,462 \text{ дм}^3$$

**Ответ:**  $V_{\text{раств.}} = 0,462 \text{ дм}^3$ .

**Пример 9.24.** Определите массу алюминия, получаемую при электролизе расплава  $Al_2O_3$ , если в течение 1,5 часа пропускался ток силой в 20000 А при выходе по току 87,0 %.

**Решение.** На катоде протекает процесс восстановления алюминия по схеме



Значит  $z(Al) = 3$ . По формуле (9.11) рассчитываем массу алюминия, которая может теоретически выделиться при пропускании тока силой 20000 А в течение  $1,5 \cdot 3600 = 5400$  с.

$$m(Al) = \frac{M(Al) \cdot I \cdot \tau}{z(Al) \cdot F} = \frac{27,0 \cdot 20000 \cdot 5400}{3 \cdot 96500} = 10072,5 \text{ г.}$$

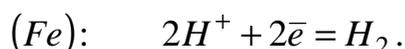
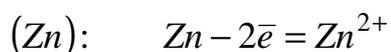
Учитывая выход по току, рассчитываем фактически полученную массу алюминия

$$m(Al)_{\text{практ.}} = \frac{BT \cdot m(Al)}{100} = \frac{87,0 \cdot 10072,5}{100} = 8763 \text{ г} = 8,763 \text{ кг.}$$

**Ответ:**  $m(Al)_{\text{практ.}} = 8,763 \text{ кг}$ .

**Пример 9.25.** Определите массу растворившегося цинка при электрохимической коррозии с водородной деполяризацией в месте повреждения слоя цинкового покрытия на железе, если при работе образовавшегося гальванического элемента в течение 1 мин протекло 687,5 Кл электричества. Какой объем газа при этом выделится?

**Решение.** В месте повреждения цинкового покрытия на железе при  $pH < 7$  протекает электрохимическая коррозия с водородной деполяризацией вследствие работы гальванического элемента, анодом в котором выступает более активный цинк, а катодом – железо, где протекает восстановление ионов  $H^+$



Следовательно, цинковое покрытие постепенно растворяется, и массу потерянного цинка можно рассчитать по формуле (9.11)

$$m(\text{Zn}) = \frac{M(\text{Zn}) \cdot I \cdot \tau}{z(\text{Zn}) \cdot F} = \frac{65,0 \cdot 687,5}{2 \cdot 96500} = 0,232 \text{ г.}$$

Объем выделившегося при коррозии водорода рассчитываем также по формуле (9.11), учитывая, что при н.у.  $\frac{V(\text{H}_2)}{22,4} = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)}$ , т.е.

$$V_{(\text{H}_2)} = \frac{22,4 \cdot I \cdot \tau}{z(\text{H}_2) \cdot F} = \frac{22,4 \cdot 687,5}{2 \cdot 96500} = 0,0798 \text{ дм}^3.$$

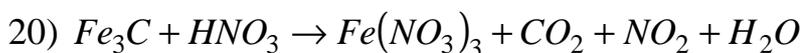
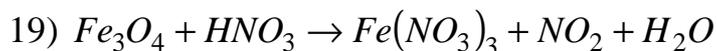
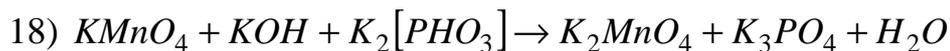
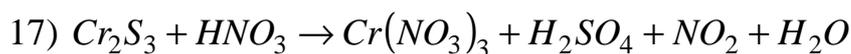
**Ответ:**  $m(\text{Zn}) = 0,232 \text{ г}$ ;  $V_{(\text{H}_2)} = 0,0798 \text{ дм}^3$ .

### ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций представленных следующими схемами:

- 1)  $\text{C}_{(m)} + \text{AlPO}_{4(m)} \rightarrow \text{CO}_{(z)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(m)} + \text{P}_{(z)}$
- 2)  $\text{Fe}_{(m)} + \text{KNO}_{3(m)} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3(m)} + \text{N}_{2(z)} + \text{K}_2\text{O}_{(m)}$
- 3)  $\text{CS}_{2(z)} + \text{CaCN}_{2(m)} \rightarrow \text{C}_2\text{N}_{2(z)} + \text{CaS}_{(m)} + \text{S}_{(m)}$
- 4)  $\text{Bi}_2\text{S}_{3(m)} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(m)} \rightarrow \text{Bi}_{(m)} + \text{Na}_2\text{S}_{(m)} + \text{Na}_2\text{SO}_{4(m)} + \text{CO}_{2(z)}$
- 5)\*  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 6)  $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_{3(\text{конц})} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 7)  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{NaOH}_{(\text{конц.})} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 8)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 9)  $\text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + \text{CO}_2$
- 10)  $\text{KBrO}_3 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 11)  $\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 12)  $\text{XeO}_4 + \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CoO}(\text{OH}) \downarrow + \text{NaHXeO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 13)  $\text{CuSO}_4 + \text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2(\text{PHO}_3) + \text{H}_2\text{SO}_4$
- 14)  $\text{Au} + \text{KCN} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{KOH}$
- 15)  $\text{Hg}_2\text{I}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HgSO}_4 \downarrow + \text{I}_2 \downarrow + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 16)  $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{K}[\text{Sn}(\text{OH})_3] \rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$

\* все последующие реакции протекают в растворах



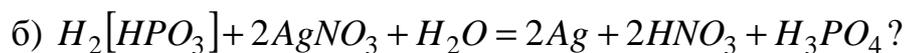
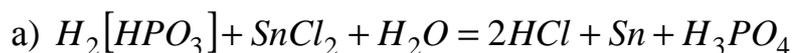
2. Какой объем 0,100 н раствора  $KI$  необходим для восстановления в кислой среде 0,100 моль: а)  $K_2Cr_2O_7$ ; б)  $KMnO_4$ ? *Ответ:* 6 дм<sup>3</sup>, 5 дм<sup>3</sup>.

3. Определите содержание железа в железосодержащем минерале (масс. %), если на титрование раствора, полученного после растворения 0,7108 г этого минерала в разбавленной серной кислоте без доступа воздуха, израсходовано 48,0 см<sup>3</sup> 0,100 н раствора  $KMnO_4$  (с  $KMnO_4$  взаимодействует только соединение железа). *Ответ:* 37,8 %.

4. На восстановление в кислой среде дихромата калия ( $K_2Cr_2O_7$ ), содержащегося в 90,0 мл 0,100 н раствора, израсходовано 75,0 см<sup>3</sup> раствора  $KNO_2$ . Определите молярную концентрацию  $KNO_2$  в его растворе. *Ответ:* 0,060 моль/дм<sup>3</sup>.

5. Из окислителей –  $MnO_2$ ,  $PbO_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$  – выберите наиболее эффективный для получения хлора окислением  $HCl$  в стандартных условиях, если  $\varphi_{MnO_2/Mn^{2+}}^0 = +1,228$  В;  $\varphi_{Cl_2/Cl^-}^0 = +1,359$  В;  $\varphi_{PbO_2/Pb^{2+}}^0 = +1,449$  В;  $\varphi_{Cr_2O_7/Cr^{3+}}^0 = +1,333$  В. Обоснуйте свой выбор расчетом. Рассчитайте константы равновесия для всех реакций.

6. Какие из приведенных ниже реакций могут протекать самопроизвольно:



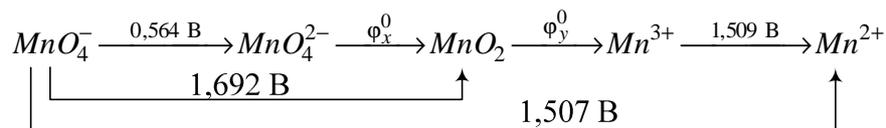
*Ответ* обоснуйте расчетами, если  $\varphi_{H_3PO_4/H_2[PHO_4]}^0 = -0,276$  В;  $\varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,136$  В;  $\varphi_{Ag^+/Ag}^0 = +0,799$  В. Рассчитайте константы равновесия.

7. Можно ли восстановить: а)  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$ ; б)  $Cu^{2+}$  до  $Cu$ ; в)  $Sn^{4+}$  до  $Sn^{2+}$  водным раствором  $H_2S$ , если  $\varphi_{H_2S/S}^0 = +0,17$  В;  $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,337$  В;  $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = +0,771$  В;  $\varphi_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 = +0,151$  В. Сравните константы равновесия для каждой реакции.

8. Будут ли наблюдаться какие-либо изменения при приготовлении водных растворов  $CrCl_2$  и  $VCl_2$  в отсутствие воздуха, если

$\varphi_{Cr^{3+}/Cr^{2+}}^0 = -0,407 \text{ В}$ ;  $\varphi_{V^{3+}/V^{2+}}^0 = -0,255 \text{ В}$ ;  $\varphi_{H_2O/H_2}^0 = -0,828 \text{ В}$ ? Будут ли эти растворы устойчивы при контакте с воздухом, если  $\varphi_{O_2/OH^-}^0 = 0,401 \text{ В}$ . Рассчитайте константы равновесия в каждом случае.

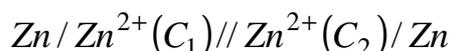
9. На основании приведенной схемы определите  $\varphi_{MnO_4^{2-}/MnO_2}^0$  и  $\varphi_{MnO_2/Mn^{3+}}^0$



Ответ: 2,256 В; 0,950 В.

10. Вычислите электродный потенциал свинцового электрода в насыщенном растворе  $PbCl_2$ , если  $a_{Cl^-} = 1,00$  моль/дм<sup>3</sup>, а  $PP(PbCl_2) = 2 \cdot 10^{-5}$  и  $\varphi_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,126 \text{ В}$ . Ответ:  $-0,265 \text{ В}$ .

11. Определите напряжение (э.д.с.) гальванического элемента



при следующих значениях концентраций ионов  $Zn^{2+}$

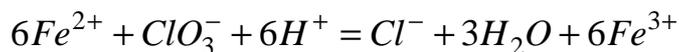
$C_1$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,100	0,100	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$
$C_2$ , моль/дм <sup>3</sup>	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	0,100	0,100	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$

В каком направлении перемещаются электроны во внешней цепи? Напишите правильно схемы гальванического элемента в каждом случае.  $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763 \text{ В}$ . Ответ:  $-0,03 \text{ В}$ ;  $-0,06 \text{ В}$ ;  $+0,03 \text{ В}$ ;  $+0,06 \text{ В}$ ;  $-0,03 \text{ В}$ ;  $+0,03 \text{ В}$ .

12. Чему равен потенциал водородного электрода при  $T = 298 \text{ К}$ ,  $p_{H_2} = 101,3 \text{ кПа}$ : а) в чистой воде; б) в растворе с  $pH = 2,5$ ; в) в растворе с  $pH = 11,2$ ?

13. При какой концентрации ионов  $Fe^{2+}$  напряжение (э.д.с.) гальванического элемента составленного из железного и серебряного электродов, погруженных в водные растворы своих солей, будет равна  $1,152 \text{ В}$ , если  $C_{Ag^+} = 1,00 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\varphi_{Ag^+/Ag}^0 = +0,799 \text{ В}$ ,  $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,440 \text{ В}$ ?  
 Ответ:  $8,9 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>.

14. Рассчитайте разность потенциалов для окислительно-восстановительной системы



при  $pH = 4,0$  и концентрациях ионов  $C_{Fe^{2+}} = 1,00 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{Fe^{3+}} = 1,30$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{ClO_3^-} = 1,00 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{Cl^-} = 0,900$  моль/дм<sup>3</sup>, если  $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,771$  В,  $\varphi_{ClO_3^-/Cl^-}^0 = 1,451$  В. О чем свидетельствует ее величина? Чему равна константа равновесия для данной реакции? В какую сторону смещено равновесие при указанных концентрациях ионов? Возможно ли изменить концентрации ионов так, чтобы равновесие сместилось в противоположную сторону? Как влияет значение  $pH$  на смещение данного равновесия? *Ответ:* 0,801 В;  $10^{81}$ .

15. Рассчитайте напряжение (э.д.с.) гальванического элемента, образованного цинковым электродом, погруженным в  $1,00 \cdot 10^{-2}$  М раствор  $ZnSO_4$ , и водородным электродом, электролитом в котором служит раствор  $H_2SO_4$  с  $pH = 2$ , если  $y_{Zn^{2+}} = 0,749$ ,  $y_{H^+} = 0,903$ ,  $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763$  В. *Ответ:* 0,947 В.

16. Чему равна молярная масса электрохимического эквивалента металла, если в процессе электролиза в течение 0,667 часа при силе тока 2,00 А на электроде выделилось 4,542 г этого металла?

17. Сколько времени (в часах) необходимо затратить на электролиз 0,500 кг 5,00 %-ного раствора  $Na_2SO_4$  при силе тока 2,00 А, чтобы концентрация соли увеличилась в два раза? *Ответ:* 372 часа.

18. Какое количество электричества необходимо для получения 1,00 т  $KOH$ , если выход по току составляет 86,0 %? Составьте схемы электродных процессов. *Ответ:*  $\sim 6,3 \cdot 10^9$  Кл.

19. Какой силы ток необходимо пропустить через разбавленный раствор  $H_2SO_4$  в течение 10 минут, чтобы получить 0,100 дм<sup>3</sup> гремучего газа (1 часть  $O_2$  и 2 части  $H_2$ ), измеренного при 25 °С и давлении 100 кПа? *Ответ:* 2,6 А.

20. При нарушении оловянного покрытия на меди в электролитной среде ( $pH < 7$ ) возникает гальванический элемент и протекает электрохимическая коррозия металла. Какой металл и в каком количестве (г) растворится, если в цепи протекает ток 6,00 А в течение 10 мин? Какой объем газа при н.у. выделится? *Ответ:* 1,04 г; 417 см<sup>3</sup>.

## ОБРАЗЦЫ ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ

Тема: «Основные понятия и законы химии»

### Вариант 1

1. Чему равно давление в сосуде емкостью 11,2 дм<sup>3</sup>, содержащем 28 г CO и 44 г CO<sub>2</sub> при 273 К:

1) 405,2 кПа; 2) 202,6 кПа; 3) 101,3 кПа; 4) 50,56 кПа; 5) 15,2 кПа.

2. Какой объем занимает  $3,01 \cdot 10^{23}$  атомов кислорода при н.у.:

1) 11,2 дм<sup>3</sup>; 2) 5,6 дм<sup>3</sup>; 3) 3,75 дм<sup>3</sup>; 4) 2,85 дм<sup>3</sup>; 5) 1,86 дм<sup>3</sup>.

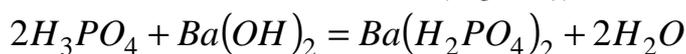
3. Какой газ имеет плотность по кислороду 1/16:

1) CO<sub>2</sub>; 2) CO; 3) Cl<sub>2</sub>; 4) N<sub>2</sub>; 5) H<sub>2</sub>.

4. Чему равна молярная масса эквивалентов углерода в соединении CO<sub>2</sub> (г/моль):

1) 3; 2) 6; 3) 12; 4) 56; 5) 44.

5. Чему равно эквивалентное число  $z(H_3PO_4)$  в реакции



1) 1/3; 2) 1; 3) 1/2; 4) 2; 5) 3.

6. При каком давлении (кПа) масса 1 дм<sup>3</sup> кислорода составит 1 г, если  $T = 273$  К:

1) 35,45; 2) 70,9; 3) 70900; 4) 0,709; 5) 101,3.

7. Металл массой 1 г соединяется с хлором, занимающим объем 336 см<sup>3</sup> при 310 К и 98 кПа. Молярная масса эквивалентов этого металла равна (г/моль):

1) 6,52; 2) 195,5; 3) 19,55; 4) 78,2; 5) 39,1.

8. Соединение содержит 24,26 % углерода, 71,62 % хлора и 4,12 % водорода. Плотность его по водороду равна 49,1. Истинная формула этого соединения:

1) CH<sub>2</sub>Cl; 2) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>; 3) CH<sub>3</sub>Cl; 4) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 5) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>.

9. В каком объеме (дм<sup>3</sup>) воздуха (при 273 К и 101,3 кПа) содержится 10 молей кислорода:

1) 1067; 2) 533; 3) 2132; 4) 22,4; 5) 5,6.

10. Какой объем (см<sup>3</sup>) займет кислород после разложения 400 см<sup>3</sup> озонированного кислорода (смесь озона и кислорода на выходе из озонатора), содержащего 28 % озона:

1) 304; 2) 684; 3) 456; 4) 255; 5) 224.

## Тема: «Способы выражения концентрации растворов»

### Вариант 1

1. Между объемом раствора, молярной концентрацией вещества  $B$  и его количеством вещества существует связь:

1)  $C_B = n_B \cdot V_p$ ; 2)  $V_p = C_B / n_B$ ; 3)  $C_B = n_B / V_p$ ; 4)  $n_B = V_p / C_B$ ;  
5)  $C_B \cdot n_B \cdot V_p = 0$ .

2. Формула для пересчета массовой доли в моляльность имеет вид:

1)  $C_m = \frac{\omega_B}{(1 - \omega_B)M_B}$ ; 2)  $C_m = \left( \frac{(1 - \omega_B)}{\omega_B} \right) \cdot \frac{1}{M_B}$ ;  
3)  $C_m = \frac{\omega_B \cdot M_B}{1 - \omega_B}$ ; 4)  $C_m = \frac{(1 - \omega_B)M_B}{\omega_B}$ .

3. Единица измерения моляльности раствора:

1) [кг/моль]; 2) [г/моль]; 3) [моль/кг];  
4)  $\left[ \frac{\text{моль}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$ ; 5)  $\left[ \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$ .

4. Каким объемом ( $\text{дм}^3$ ) 12 %-ного (по массе) раствора  $\text{NaOH}$  ( $\rho = 1,135 \text{ г/см}^3$ ) можно заменить 1  $\text{дм}^3$  12 %-ного (по массе) раствора  $\text{KOH}$  ( $\rho = 1,100 \text{ г/см}^3$ ):

1) 0,341; 2) 0,692; 3) 1,00; 4) 0,592; 5) 0,052.

5. Какое количество (моль)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  содержится в 250 г его 8 %-ного (по массе) раствора:

1) 0,145; 2) 0,0725; 3) 0,362; 4) 1,00; 5) 0,189.

6. Чему равна массовая доля безводной соли (в %) в растворе, содержащем 100 г  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в 900 г  $\text{H}_2\text{O}$ :

1) 10,0; 2) 11,1; 3) 5,5; 4) 9,5; 5) 2,0.

7. Нормальность 50 %-ного (по массе) раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\rho = 1,34 \text{ г/см}^3$ ) равна:

1) 13,3; 2) 6,65; 3) 10,1; 4) 20,5; 5) 0,01995.

8. Какой объем ( $\text{дм}^3$ ) 8 н раствора  $\text{NaOH}$  необходимо добавить к 5  $\text{дм}^3$  3,2 н  $\text{NaOH}$  для получения 4 н раствора  $\text{NaOH}$ :

1) 2,00; 2) 0,50; 3) 1,00; 4) 0,80; 5) 0,12.

9. Каким объемом ( $\text{см}^3$ ) 28 %-ного (по массе) раствора  $\text{KOH}$  ( $\rho = 1,26 \text{ г/см}^3$ ) можно заменить  $600 \text{ см}^3$  7,5 н  $\text{NaOH}$  :

1) 714,3; 2) 615,5; 3) 815,5; 4) 915,5; 5) 515,5.

10. Растворимость хлорида кадмия при 293 К равна 114,1 г в 100 г воды. Чему равна массовая доля  $\text{CdCl}_2$  в таком растворе:

1) 0,633; 2) 0,233; 3) 0,533; 4) 0,333; 5) 1,141.

### Тема: «Строение молекул и химическая связь»

#### Вариант 1

1. Укажите тип гибридизации атомных орбиталей в молекуле типа  $\text{AB}_2$ , если угол между связями равен  $90^\circ$ :

1) нет гибридизации; 2)  $\text{sp}$ ; 3)  $\text{sp}^2$ ; 4)  $\text{sp}^3$ ; 5)  $\text{sp}^3\text{d}$ .

2. Укажите геометрическую форму молекулы типа  $\text{AB}_3\text{E}_2$  :

1) правильный треугольник; 2) тетраэдр; 3) октаэдр;

4) Т-форма; 5) тригональная призма.

3. Каков угол между связями в структуре графита:

1)  $45^\circ$ ; 2)  $90^\circ$ ; 3)  $120^\circ$ ; 4)  $109^\circ$ ; 5)  $180^\circ$ .

4. Определите тип гибридизации орбиталей центрального атома в частице  $\text{NO}_2$  :

1)  $\text{sp}$ ; 2)  $\text{sp}^2$ ; 3)  $\text{sp}^3$ ; 4)  $\text{sp}^3\text{d}$ ; 5)  $\text{sp}^3\text{d}^2$ .

5. В ионе  $\text{O}_2^+$  порядок связи равен:

1) 1,0; 2) 1,5; 3) 2,0; 4) 2,5; 5) 3,0.

6. Количество непарных электронов в молекуле  $\text{O}_2$  равно:

1) 0; 2) 1; 3) 2; 4) 3.

7. Одинаковое количество непарных электронов в молекулах:

1)  $\text{C}_2$  и  $\text{O}_2$ ; 2)  $\text{B}_2$  и  $\text{O}_2$ ; 3)  $\text{F}_2$  и  $\text{B}_2$ ; 4)  $\text{F}_2$  и  $\text{O}_2$ ; 5)  $\text{C}_2$  и  $\text{F}_2$ .

8. Максимальное количество электронов на разрыхляющих МО в молекулах:

1)  $\text{C}_2$ ; 2)  $\text{N}_2$ ; 3)  $\text{O}_2$ ; 4)  $\text{F}_2$ ; 5)  $\text{Ne}_2$ .

9. Одинаковый порядок связи у частиц:

1)  $\text{C}_2$  и  $\text{O}_2$ ; 2)  $\text{B}_2$  и  $\text{N}_2$ ; 3)  $\text{N}_2^+$  и  $\text{F}_2$ ; 4)  $\text{O}_2^+$  и  $\text{C}_2$ ; 5)  $\text{B}_2$  и  $\text{O}_2$ .

10. Наиболее термически устойчивым соединением является:

1)  $\text{SrCO}_3$ ; 2)  $\text{BaCO}_3$ ; 3)  $\text{MgCO}_3$ ; 4)  $\text{BeCO}_3$ ; 5)  $\text{CaCO}_3$ .

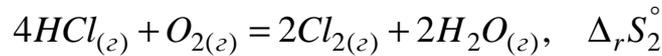
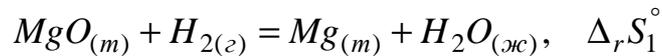
Тема: «Энергетика химических процессов»

Вариант 1

1. В каком случае для реакции  $AB_{(m)} + B_{2(z)} = AB_{3(m)}$ , протекающей при 298 К в прямом направлении, правильно указаны знаки  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ :

- 1)  $\Delta_r S^\circ > 0$ ;  $\Delta_r H^\circ > 0$ ;  $\Delta_r G^\circ > 0$ ; 2)  $\Delta_r S^\circ < 0$ ;  $\Delta_r H^\circ > 0$ ;  $\Delta_r G^\circ < 0$ ;  
3)  $\Delta_r S^\circ < 0$ ;  $\Delta_r H^\circ < 0$ ;  $\Delta_r G^\circ < 0$ ; 4)  $\Delta_r S^\circ < 0$ ;  $\Delta_r H^\circ > 0$ ;  $\Delta_r G^\circ > 0$ ;  
5)  $\Delta_r S^\circ > 0$ ;  $\Delta_r H^\circ < 0$ ;  $\Delta_r G^\circ < 0$ .

2. В каком случае для двух реакций



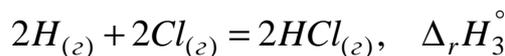
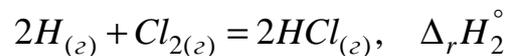
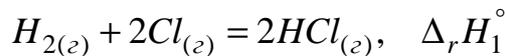
правильно указаны знаки  $\Delta S^\circ$ :

- 1)  $\Delta_r S_1^\circ < 0$ ;  $\Delta_r S_2^\circ < 0$ ; 2)  $\Delta_r S_1^\circ > 0$ ;  $\Delta_r S_2^\circ > 0$ ;  
3)  $\Delta_r S_1^\circ < 0$ ;  $\Delta_r S_2^\circ > 0$ ; 4)  $\Delta_r S_1^\circ > 0$ ;  $\Delta_r S_2^\circ < 0$ ;  
5)  $\Delta_r S_1^\circ = 0$ ;  $\Delta_r S_2^\circ = 0$ .

3. В каком из следующих случаев реакция возможна при любых температурах:

- 1)  $\Delta_r H < 0$ ;  $\Delta_r S > 0$ ; 2)  $\Delta_r H < 0$ ;  $\Delta_r S < 0$ ;  
3)  $\Delta_r H > 0$ ;  $\Delta_r S > 0$ ; 4)  $\Delta_r H > 0$ ;  $\Delta_r S > 0$ ;  
5)  $\Delta_r H = 0$ ;  $\Delta_r S = 0$ .

4. Для реакций



указать правильную последовательность в соотношении стандартных энтальпий, если энергия связи  $E_{Cl_2} = 242,6$  кДж/моль и  $E_{H_2} = 432,1$  кДж/моль:

- 1)  $\Delta_r H_2^\circ < \Delta_r H_1^\circ < \Delta_r H_3^\circ$ ; 2)  $\Delta_r H_1^\circ > \Delta_r H_2^\circ > \Delta_r H_3^\circ$ ;  
3)  $\Delta_r H_2^\circ < \Delta_r H_1^\circ > \Delta_r H_3^\circ$ ; 4)  $\Delta_r H_2^\circ > \Delta_r H_1^\circ < \Delta_r H_3^\circ$ ;  
5)  $\Delta_r H_2^\circ = \Delta_r H_1^\circ = \Delta_r H_3^\circ$ .

5. Используя термодинамические характеристики веществ

Вещество, состояние	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/моль · К
$Fe_{(m)}$	0	27,1
$H_{2(g)}$	0	130,5
$Fe_2O_{3(m)}$	-822,2	87,4
$H_2O_{(g)}$	-241,8	188,7

рассчитайте для реакции  $Fe_2O_{3(m)} + 3H_{2(g)} = 2Fe_{(m)} + 3H_2O_{(g)}$   $\Delta_r H_{298}^\circ$  (кДж),  $\Delta_r S_{298}^\circ$  (Дж/К),  $\Delta_r G_{298}^\circ$  (кДж). Какие численные значения принимают эти параметры:

- 1) 96,8; 141,4; 54,7; 2) -96,8; -141,4; -54,7; 3) 580,4; 128,4; 542,1;  
4) -580,4; -128,4; -542,1; 5) не знаю.

**Тема: «Химическое равновесие»**

**Вариант 1**

1. В каком направлении сместится равновесие в системе, состоящей из  $N_2$ ,  $H_2$  и  $NH_3$  при повышении давления:

- 1) не сместится; 2) в сторону образования  $N_2$  и  $H_2$ ;  
3) в сторону образования  $NH_3$ ; 4) не знаю.

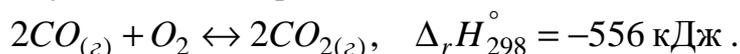
2. В системе установить равновесие



В каком направлении сместится равновесие при повышении давления:

- 1) не сместится; 2) влево; 3) вправо; 4) не знаю.

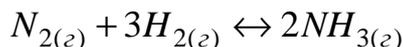
3. В системе установилось равновесие



В какую сторону сместится равновесие при увеличении температуры:

- 1) не сместится; 2) влево; 3) вправо; 4) не знаю.

4. В состоянии равновесия в системе при 298 К



равновесные концентрации веществ равны (моль/дм<sup>3</sup>):  $[N_2] = 3$ ;  $[H_2] = 9$ ;  $[NH_3] = 4$ . Чему равна константа равновесия:

- 1) 0,148; 2) 136,7; 3) 6,75; 4) 0,0073.

5. Константа равновесия реакции  $A_{(g)} + B_{(g)} \leftrightarrow C_{(g)} + D_{(g)}$  равна единице. Какая доля вещества  $A$  (в %) прореагирует, если смешать 3 моль вещества  $A$  и 5 моль вещества  $B$ :

- 1) 6,25; 2) 62,5; 3) 60,0; 4) 50,0.

**Тема: «Физико-химические свойства разбавленных растворов  
неэлектролитов и электролитов»**

**Вариант 1**

1. Чему равно осмотическое давление (кПа) раствора, в 100 см<sup>3</sup> которого содержится 9,2 г глицерина при 273 К:

1) 101,3; 2) 226,9; 3) 2269,1; 4) 10,1; 5) 1013.

2. При какой температуре (К) будет замерзать 10 %-ный (по массе) раствор глюкозы:

1) 272,00; 2) 273,34; 3) 271,29; 4) 275,01; 5) не знаю.

3. При 298 К давление насыщенного пара воды равно 3,166 кПа. Чему равно давление (кПа) насыщенного пара над 5 %-ным (по массе) водным раствором карбамида (мочевина) при той же температуре:

1) 0,1583; 2) 3,119; 3) 2,119; 4) 1,583.

4. Водный раствор, содержащий 0,675 % (по массе)  $ZnCl_2$ , замерзает при 272,92 К. Чему равна кажущаяся степень диссоциации  $ZnCl_2$  в этом растворе:

1) 0,50; 2) 0,90; 3) 0,702; 4) 0,735.

5. Кажущаяся степень диссоциации  $NaOH$  в 2,7 %-ном (по массе) растворе  $NaOH$  равна 0,8. Чему равно давление (кПа) насыщенного пара над этим раствором при 373,15 К:

1) 101,3; 2) 99,1; 3) 100,1; 4) 98,2.

**Тема: «Ионные равновесия в растворах»**

**Вариант 1**

1. Определите pH 0,001 н раствора  $H_2SO_4$ :

1)  $-\ln 10^{-3}$ ; 2)  $\ln 10^{-3}$ ; 3)  $\lg 10^{-3}$ ; 4)  $-\lg 10^{-3}$ ; 5)  $-\lg(5 \cdot 10^{-2})$ .

2. В каком соотношении находятся равновесные концентрации продуктов диссоциации фосфорной кислоты ( $K_{\kappa 1} > K_{\kappa 2} > K_{\kappa 3}$ ):

1)  $[H_2PO_4^-] > [HPO_4^{2-}] > [PO_4^{3-}]$ ; 2)  $[PO_4^{3-}] > [HPO_4^{2-}] > [H_2PO_4^-]$ ;

3)  $[HPO_4^{2-}] > [H_2PO_4^-] > [PO_4^{3-}]$ ; 4)  $[HPO_4^{2-}] > [PO_4^{3-}] > [H_2PO_4^-]$ ;

5)  $[PO_4^{3-}] > [H_2PO_4^-] > [HPO_4^{2-}]$ .

3. Вычислите рН  $10^{-2}$  н раствора слабой одноосновной кислоты  $HA$ , если ее константа кислотности равна  $10^{-4}$ :

1) 2; 2) 3; 3) 4; 4) 5; 5) 6.

4. Во сколько раз изменится степень протолиза  $HClO$  ( $K_k = 2,82 \cdot 10^{-8}$ ) в 0,002 М водном растворе при 298 К в присутствии 0,1 моль  $HNO_3$  в 1 дм<sup>3</sup> раствора:

1) увеличится в 13316; 2) не изменится; 3) уменьшится в 13298;  
4) увеличится в 50; 5) уменьшится в 50.

5. Чему равно рН в насыщенном водном растворе  $Ca(OH)_2$ , если  $PP = 6,3 \cdot 10^{-6}$ :

1) 1,6; 2) 12,4; 3) 15,6; 4) 11,4; 5) 7,0.

### Тема: «Окислительно-восстановительные реакции»

#### Вариант 1

Для окислительно-восстановительного процесса, представленного схемой  $As_2S_{3(m)}, HNO_{3(конц)} \rightarrow H_3AsO_4, SO_4^{2-}, NO_2$ , дайте ответы на вопросы:

1. Сколько ионов  $H^+$  участвует в процессе восстановления  $NO_3^- \rightarrow NO_2$ :

1) 1; 2) 2; 3) 3; 4) 4; 5) 5.

2. Сколько электронов участвует в процессе восстановления:

1) 1; 2) 2; 3) 3; 4) 4; 5) 5.

3. Сколько молекул воды участвует в процессе окисления  $As_2S_3 \rightarrow H_3AsO_4, SO_4^{2-}$ :

1) 10; 2) 15; 3) 20; 4) 25; 5) 6.

4. Сколько электронов участвует в процессе окисления:

1) 10; 2) 15; 3) 20; 4) 24; 5) 28.

5. Сколько всего электронов участвует в окислительно-восстановительном процессе:

1) 5; 2) 24; 3) 28; 4) 32; 5) 56.

6. Сколько молекул  $HNO_3$  участвует в окислительно-восстановительном процессе:

1) 28; 2) 14; 3) 3; 4) 22; 5) 6.

7. Сколько молекул воды входит в уравнение окислительно-восстановительной реакции:

1) слева 8; 2) справа 8; 3) слева 5; 4) справа 5; 5) нет.

8. Чему равна молярная масса эквивалента окислителя (г/моль):

1) 31,5; 2) 63,0; 3) 21,0; 4) 12,5; 5) 15,75.

9. Чему равна молярная масса эквивалента восстановителя (г/моль):

1) 246,0; 2) 82,0; 3) 24,6; 4) 8,8; 5) 8,2.

10. Чему равна сумма стехиометрических коэффициентов в левой части уравнения:

1) 28; 2) 29; 3) 30; 4) 24; 5) 15.

## ЛИТЕРАТУРА ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

### *Основная*

1. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2003. – 744 с.
2. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – 4-е изд., стереотип. – М.: Химия, 2000. – 592 с.
3. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / Я.А. Угай. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2000. – 528 с.
4. Лидин, Р.А. Задачи по общей и неорганической химии: учеб. пособие для студ. вузов / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; под ред. Р.А. Лидина. – М.: Владос, 2004. – 383 с.
5. Гольбрайх, З.Е. Сборник задач и упражнений по химии / З.Е. Гольбрайх. – 6-е изд. перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 384 с.

### *Дополнительная*

- 6 Аликберова, Л.Ю. Практикум по общей и неорганической химии: учеб. пособие / Л.Ю. Аликберова [и др.]. – М.: Владос, 2004. – 320 с.
- 7 Ахметов, Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: учеб. пособие / Н.С. Ахметов, М.К. Азизова, Л.И. Бадычина. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2002. – 368 с.
- 8 Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Минск: Современная шк., 2005. – 608 с.
- 9 Воробьев, А.Ф. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов по направлениям и специальностям химико-технологического профиля: в 2 т. / А.Ф. Воробьев [и др.]. – М.: Академкнига, 2004. – Т. 1: Теоретические основы химии. – 373 с.
- 10 Воробьев, А.Ф. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов по направлениям и специальностям химико-технологического профиля: в 2 т. / А.Ф. Воробьев [и др.]. – М.: Академкнига, 2007. – Т. 2: Химические свойства неорганических веществ. – 543 с.
- 11 Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка; под ред. В.А. Рабиновича и Х.М. Рубиновой. – 22-е изд., перераб. и доп. – Л., Химия, 1984. – 264 с.
- 12 Дикерсон, Р. Основные законы химии: в 2 т. / Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт; пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – Т. 1. – 652 с.
- 13 Дикерсон, Р. Основные законы химии: в 2 т. / Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт; пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – Т. 2. – 620 с.

- 14 Жарский, И.М. Физические методы исследования в неорганической химии / И.М. Жарский, Г.И. Новиков. – М.: Высш. шк., 1988. – 271 с.
- 15 Карапетьянц, М.Х. Введение в теорию химических процессов / М.Х. Карапетьянц. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1981. – 333 с.
- 16 Карапетьянц, М.Х. Строение вещества: учеб. для вузов / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1978. – 304 с.
- 17 Коровин, Н.В. Общая химия: учеб. / Н.В. Коровин. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2005. – 558 с.
- 18 Коттон, Ф. Основы неорганической химии / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон; пер. с англ. Ю.А. Устынюка. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Мир, 1979. – 677 с.
- 19 Краснов, К.С. Молекулы и химическая связь / К.С. Краснов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1984. – 295 с.
- 20 Лабораторный практикум по общей и неорганической химии / сост. И.М. Жарский, А.Л. Кузьменко, С.Е. Орехова; под ред. Г.И. Новикова. – Минск: Дизайн ПРО, 1998. – 224 с.
- 21 Лидин, Р.А. Общая и неорганическая химия в вопросах: учеб. пособие для вузов / Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова, Г.П. Логинова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2004. – 304 с.
- 22 Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; под ред. Р.А. Лидина. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Колос, 2003. – 480 с.
- 23 Некрасов, Б.В. Основы общей химии: в 2 т. / Б.В. Некрасов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1973. – Т. 1. – 656 с.
- 24 Некрасов, Б.В. Основы общей химии: в 2 т. / Б.В. Некрасов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1973. – Т. 2. – 656 с.
- 25 Некрасов, Б.В. Учебник общей химии / Б.В. Некрасов. – М.: Химия, 1981. – 560 с.
- 26 Новікаў, Г.І. Асновы агульнай хіміі / Г.І. Новікаў, І.М. Жарскі. – Мінск: Выш. шк., 1995. – 656 с.
- 27 Новиков, Г.И. Общая и неорганическая химия / Г.И. Новиков, И.М. Жарский. – Минск: Современная шк., 2007. – 831 с.
- 28 Новиков, Г.И. Основы общей химии / Г.И. Новиков. – М.: Высш. шк., 1988. – 431 с.
- 29 Общая химия в формулах, определениях, схемах / И.Е. Шиманович [и др.]; под ред. В.Ф. Тикавого. – Мінск: Універсітэцкае, 1996. – 528 с.
- 30 Пиментел, Дж. Возможности химии сегодня и завтра / Дж. Пиментел, Дж. Кунрод. – М.: Мир, 1992. – 288 с.
- 31 Реми, Г. Курс неорганической химии: в 2 т. / Г. Реми; пер. с нем. А.И. Григорьева. – М.: Мир, 1972. – Т. 1. – 824 с.

- 32 Реми, Г. Курс неорганической химии: в 2 т. / Г. Реми; пер. с нем. А.И. Григорьева. – М.: Мир, 1974. – Т. 2. – 775 с.
- 33 Свиридов, В.В. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: учеб. пособие для студентов хим. специальностей / В.В. Свиридов [и др.]. – Минск: Выш. школа, 2003. – 96 с.
- 34 Свиридов, В.В. Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии: учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А. Попкович, Г.И. Васильева. – Минск: Універсітэцкае; 1991. – 350 с.
- 35 Свиридов, В.В. Неорганический синтез / В.В. Свиридов, Г.А. Попкович, Г.И. Васильева. – 2-е изд., перераб. и доп. – Минск: Універсітэцкае, 2000. – 224 с.
- 36 Семенов, И.Н. Химия: учеб. для вузов / И.Н. Семенов, И.Л. Перфилова. – СПб.: Химиздат, 2000. – 656 с.
- 37 Суворов, А.В. Общая химия / А.В. Суворов, А.Б. Никольский. – СПб.: Химия, 1994. – 624 с.
- 38 Хаускрофт, К. Современный курс общей химии: в 2 т. / К. Хаускрофт, Э. Констебл; пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – Т. 1. – 541 с.
- 39 Хаускрофт, К. Современный курс общей химии: в 2 т. / К. Хаускрофт, Э. Констебл; пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – Т. 2. – 530 с.
- 40 Хьюи, Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи. – М.: Химия, 1987. – 696 с.
- 41 Швайнер, Д. Неорганическая химия: учеб.: в 2 т. / Д. Швайнер, П. Эткинс; пер. с англ. – М.: Мир, 2004. – Т. 1. – 487 с.
- 42 Швайнер, Д. Неорганическая химия: учеб.: в 2 т. / Д. Швайнер, П. Эткинс; пер. с англ. – М.: Мир, 2004. – Т. 2. – 680 с.

*Учебное издание*

ГАЛУШКОВ Павел Акимович

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ

Учебно-методический комплекс  
для студентов специальности 1-48 01 03  
«Химическая технология природных энергоносителей  
и углеродных материалов»

В трех частях

Часть 2

Редактор *Г.А. Тарасова*

Дизайн обложки *В.А. Виноградовой*

---

Подписано в печать 30.11.10. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.  
Ризография. Усл. печ. л. 11,82. Уч.-изд. л. 10,95. Тираж 95 экз. Заказ 2082.

---

Издатель и полиграфическое исполнение:  
учреждение образования «Полоцкий государственный университет».

ЛИ № 02330/0548568 от 26.06.2009      ЛП № 02330/0494256 от 27.05.2009

Ул. Блохина, 29, 211440 г. Новополоцк.